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

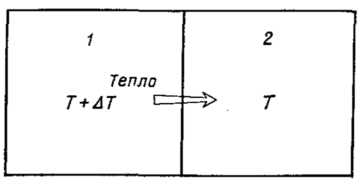
$$\left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_k}\right)_{Y_i} = \left(\frac{\partial y_k}{\partial Y_i}\right)_{Y_k} = \frac{\partial^2 U}{\partial Y_i \, \partial Y_k}.$$

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);



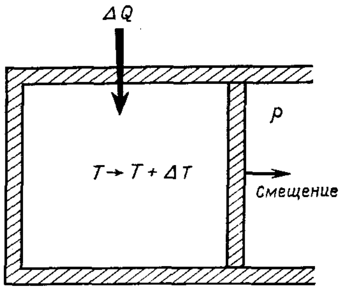
Фиг. 49.

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).

Принцип Ле-Шателье — Брауна. Если система в состоянии равновесия подвергается воздействию A, то обусловленная этим воздействием косвенная реакция b будет стремиться уменьшить действие A. Этот принцип является физической интерпретацией неравенств (3.37а) и (3.37б).

Пример. Вещество заключено в теплопроводящий цилиндр с поршнем (фиг. 50). Поршень уравновешивается внешним давлением p. Затем веществу сообщается количество тепла ΔQ (действие A) и равновесие нарушается. Прямая реакция состоит



Фиг. 50.

в увеличении температуры вещества ΔT (реакция a). Кроме того, могут измениться давление и объем: при этом поршень сместится (косвенная реакция b). Неравенство (3.38а) означает, что

$$(\Delta T)_V > (\Delta T)_p \quad \left(\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}\right).$$

Таким образом, изменение температуры будет больше в том случае, когда не может произойти изменения объема (фиксированное положение поршня), чем в том случае, когда изменение объема допускается (подвижный поршень). Полученное неравенство означает также, что во втором случае поршень будет двигаться таким образом, чтобы уменьшить эффект действия A.

ОТСТУПЛЕНИЕ 8

О названиях термодинамических функций. Слово «энергия» (ἐνέργεια) можно найти уже в трудах Аристотеля, однако термин «внутренняя энергия» был введен Томсоном (1852) и Клаузиусом (1876). Приставка «эн» означает емкость, содержание (Inhalt = capacity), а корень «эрг», аналогично единице с тем же названием, происходит от слова ἔργον (работа). Термин «энтропия» также принадлежит Клаузиусу (1865); он образован от греческого ἐντρέπειν (изменение) и означает изменяющуюся величину (Verwandlungsinhalt). Каммерлинг Оннес (1909) предложил термин «энтальпия», происходящий от слова ἐνθάλπειν (нагреваться, sich erwärmen) и означающий теплосодержание (Wärmeinhalt). Гиббс называл эту величину тепловой функцией (при постоянном давлении). Название «свободная энергия» обязано своим происхождением Гельмгольцу (1882); оно используется для обозначения той части внутренней энергии, которая может быть преобразована в работу, как видно из уравнения $dF = d'A$ для изотермического квазистатического процесса. Остающуюся часть TS внутренней энергии $U = F + TS$ раньше часто называли связанной энергией (gebundene Energie), однако теперь это не принято. Свободная энергия Гиббса (для постоянного давления) была введена Гиббсом; немецкие ученые часто называют ее свободной энтальпией (die freie Enthalpie). Таким образом, термодинамические функции часто имеют различные названия на немецком и английском языках [1]).

Что касается уравнения состояния, то Каммерлинг Оннес назвал уравнение $p = p(T, V)$ термическим уравнением состояния (thermische Zustandsgleichung), а уравнение $U = U(S, V)$ калорическим уравнением состояния (Kalorische Zustandsgleichung). Планк же (1908) назвал последнее каноническим уравнением состояния (kanonische Zustandsgleichung).

ПРИМЕРЫ

1. Доказать справедливость следующих двух положений, поясняющих физический смысл понятия энтальпии:

а) Энтальпия системы равна сумме внутренних энергий системы и источника работы, который оказывает на систему давление $p^{(e)}$, равное однородному давлению p внутри системы.

б) Если изменение состояния системы происходит при постоянном давлении $p^{(e)}$, причем как до, так и после перехода она находится в состоянии теплового равновесия, то поглощенное системой количество тепла равно возрастанию энтальпии независимо от того, является ли изменение обратимым или необратимым.

РЕШЕНИЕ

а) Рассмотрим цилиндр с площадью поперечного сечения σ, показанный на фиг. 51. На невесомый поршень помещен груз, так что внешнее давление $p^{(e)}$, обусловленное грузом, равно внутреннему давлению газа. Это давление определяется соотношением

$$p = p^{(e)} = \frac{Mg}{\sigma}, \tag{1}$$

где g — ускорение силы тяжести, а M — масса груза. Если поршень находится на высоте z, то занимаемый газом объем равен $V = \sigma z$. Источником внешних сил будем считать груз, помещенный на поршень, а также добавочный груз, находящийся на фиксированном уровне вне цилиндра. Считая этот уровень нулевым, мы можем записать потенциальную энергию груза, помещенного на поршень, в виде $U_e = Mgz$. (На самом деле эта энергия пред-

[1]) См. примечания на стр. 143.— *Прим. ред.*