жает минимальную работу, которую должен затратить некоторый внешний источник для приведения тела из состояния равновесия со средой в данное; состояние равновесия, о котором при этом идет речь (точка c на рис. 3), разумеется, не совпадает с состоянием равновесия, соответствующим данному значению $E_п$ (точка a).

Поскольку тело представляет собой весьма малую часть всей системы, то происходящие с ним процессы приводят лишь к относительно ничтожным изменениям полных энергии и энтропии. Из графика на рис. 3 следует поэтому, что

$$\Delta S_п = -\frac{dS_п(E_п)}{dE_п} R_{min}.$$

Но производная $dE_п/dS_п$ есть равновесная температура системы, т. е. температура среды T_0. Таким образом,

$$\Delta S_п = -\frac{R_{min}}{T_0} = -\frac{1}{T_0}(\Delta E - T_0\Delta S + P_0\Delta V). \qquad (20,8)$$

Эта формула определяет, насколько отличается энтропия замкнутой системы (тело + среда) от своего наибольшего возможного значения, если тело не находится в равновесии со средой; при этом ΔE, ΔS и ΔV — разности между энергией, энтропией и объемом тела и их значениями в состоянии полного равновесия.

§ 21. Термодинамические неравенства

Получая условия теплового равновесия из условия максимальности энтропии, мы до сих пор рассматривали лишь ее первые производные. Требуя обращения в нуль производных по энергии и объему, мы получили (§§ 9, 12) в качестве условий равновесия условия равенства температур и давлений во всех частях тела. Однако равенство нулю первых производных является лишь необходимым условием экстремума и не обеспечивает того, чтобы энтропия имела именно максимум. Выяснение же достаточных условий максимума требует, как известно, исследования второго дифференциала функции.

Это исследование, однако, удобнее произвести, исходя не непосредственно из условия максимальности энтропии замкнутой системы, а из другого, эквивалентного ему условия[1]. Выделим из рассматриваемого тела некоторую малую (но макроскопическую) часть. По отношению к этой части остальные области тела можно рассматривать как внешнюю среду. Тогда, как мы видели в предыдущем параграфе, можно утверждать, что в равновесии имеет

[1] Что касается зависимости энтропии от импульсов макроскопического движения, то для нее нами уже были исследованы условия, налагаемые как на первые, так и на вторые производные (§ 10), в результате чего были найдены требование отсутствия внутренних макроскопических движений в теле и требование положительности температуры.

минимум величина

$$E - T_0 S + P_0 V,$$

где E, S, V — энергия, энтропия и объем данной части тела, а T_0, P_0 — температура и давление среды, т. е. остальных частей тела. T_0 и P_0 являются, очевидно, в то же время температурой и давлением рассматриваемой части в состоянии равновесия.

Таким образом, при всяком малом отклонении от равновесия изменение величины $E - T_0 S + P_0 V$ должно быть положительно, т. е.

$$\delta E - T_0 \delta S + P_0 \delta V > 0. \tag{21,1}$$

Другими словами, можно сказать, что минимальная работа, которую надо затратить для того, чтобы перевести данную часть тела из состояния равновесия в любое другое близкое состояние, должна быть положительна.

В дальнейшем во всех коэффициентах, стоящих при отклонениях термодинамических величин от их равновесных значений, будут подразумеваться равновесные значения, соответственно чему индексы нуль будут опускаться.

Разлагая δE в ряд (рассматривая E как функцию S и V), получим с точностью до членов второго порядка

$$\delta E = \frac{\partial E}{\partial S}\delta S + \frac{\partial E}{\partial V}\delta V + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\delta S^2 + 2\frac{\partial^2 E}{\partial S\,\partial V}\delta S\,\delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\delta V^2\right).$$

Но $\partial E/\partial S = T$, $\partial E/\partial V = -P$, так что члены первого порядка здесь равны $T\delta S - P\delta V$ и при подстановке δE в (21,1) сокращаются. Таким образом, получаем условие

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\delta S^2 + 2\frac{\partial^2 E}{\partial S\,\partial V}\delta S\,\delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\delta V^2 > 0. \tag{21,2}$$

Как известно, для того чтобы такое неравенство имело место при произвольных δS и δV, необходимо соблюдение двух условий[1]):

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} > 0, \tag{21,3}$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S\,\partial V}\right)^2 > 0. \tag{21,4}$$

Поскольку

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_v},$$

то условие (21,3) приобретает вид $T/C_v > 0$ или

$$C_v > 0, \tag{21,5}$$

т. е. теплоемкость при постоянном объеме всегда положительна.

[1]) Особый случай, когда в (21,4) стоит знак равенства, будет рассмотрен в дальнейшем, в § 152.

Условие (21,4) можно написать в виде якобиана

$$\frac{\partial\left[\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V, \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S\right]}{\partial (S, V)} = -\frac{\partial (T, P)}{\partial (S, V)} > 0.$$

Переходя к переменным T и V, имеем

$$\frac{\partial (T, P)}{\partial (S, V)} = \frac{\dfrac{\partial (T, P)}{\partial (T, V)}}{\dfrac{\partial (S, V)}{\partial (T, V)}} = \frac{\left(\dfrac{\partial P}{\partial V}\right)_T}{\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = \frac{T}{C_v}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0.$$

Поскольку $C_v > 0$, это равносильно условию

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0, \qquad (21,6)$$

т. е. увеличение объема при постоянной температуре всегда сопровождается уменьшением давления.

Условия (21,5) и (21,6) называются *термодинамическими неравенствами*. Состояния, в которых эти условия не выполнены, неустойчивы и в природе существовать не могут.

В § 16 было уже отмечено, что в силу неравенства (21,6) и формулы (16,10) всегда $C_p > C_v$. Ввиду (21,5) можно поэтому заключить, что всегда и

$$C_p > 0. \qquad (21,7)$$

Положительность C_v и C_p означает, что энергия есть монотонно возрастающая функция температуры при постоянном объеме, а тепловая функция — такая же функция температуры, но при постоянном давлении. Энтропия же монотонно возрастает с температурой как при постоянном объеме, так и при постоянном давлении.

Условия (21,5—6), выведенные для любой малой части тела, справедливы, конечно, и для всего тела в целом, так как в равновесии температуры и давления всех частей равны друг другу. При этом предполагается, что тело однородно (только такие тела мы пока и рассматриваем). Подчеркнем, что выполнение условий (21,5—6) связано именно с однородностью тела. Можно, например, рассмотреть тело, частицы которого удерживаются вместе гравитационными силами; такое тело будет, очевидно, неоднородным, — оно будет уплотнено по направлению к центру. Для такого тела в целом теплоемкость может быть и меньше нуля, т. е. тело может нагреваться по мере уменьшения энергии. Заметим, что это не противоречит тому, что теплоемкость положительна для каждой малой части тела, так как энергия всего тела в таких условиях не равна сумме энергий его частей — существует еще дополнительная энергия гравитационного взаимодействия между этими частями.

Выведенные нами неравенства являются условиями равновесия. Их выполнение, однако, еще недостаточно для того, чтобы равновесие было полностью устойчивым.

Именно, могут существовать такие состояния, при бесконечно малом отклонении от которых энтропия уменьшается, так что тело вслед за этим возвращается в исходное состояние, в то время как при некотором конечном отклонении энтропия может оказаться большей, чем в исходном состоянии. При таком конечном отклонении тело не вернется в исходное состояние, а наоборот, будет стремиться перейти в некоторое другое состояние равновесия, соответствующее максимуму энтропии, большему, чем максимум энтропии в первоначальном состоянии. Соответственно этой возможности среди состояний равновесия надо различать так называемые *метастабильные* и *стабильные* состояния. Если тело находится в метастабильном состоянии, то при достаточном отклонении от него тело может не вернуться в исходное состояние. Хотя метастабильное состояние в известных пределах устойчиво, но рано или поздно тело все равно перейдет из него в другое, стабильное состояние. Последнее соответствует наибольшему из всех возможных максимумов энтропии; выведенное из такого состояния тело рано или поздно вернется в него обратно.

§ 22. Принцип Ле-Шателье

Рассмотрим замкнутую систему, состоящую из среды и погруженного в нее тела. Пусть S есть полная энтропия системы, а y — некоторая величина, относящаяся к телу, причем такая, что условие максимума S по отношению к ней, т. е. $\partial S/\partial y = 0$, означает, что тело само по себе находится в равновесии, не находясь при этом обязательно в равновесии со средой. Пусть, далее, x есть другая термодинамическая величина, относящаяся к тому же телу, причем такая, что если, наряду с $\partial S/\partial y = 0$, имеет место также и $\partial S/\partial x = 0$, то это означает, что тело находится не только в своем внутреннем равновесии, но также и в равновесии со средой.

Введем обозначения

$$X = -\frac{\partial S}{\partial x}, \quad Y = -\frac{\partial S}{\partial y}. \tag{22,1}$$

При полном термодинамическом равновесии энтропия S должна быть максимальна. Для этого, кроме условий

$$X = 0, \quad Y = 0, \tag{22,2}$$

должны выполняться также неравенства

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y > 0, \quad \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x > 0, \tag{22,3}$$