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

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

причем

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x^2 > 0. \tag{22,4}$$

Предположим теперь, что путем какого-либо незначительного внешнего воздействия нарушается равновесие тела со средой, причем несколько изменяется величина x и нарушается условие $X=0$; о величине же y предполагаем, что она данным воздействием непосредственно не затрагивается. Пусть Δx есть изменение величины x; тогда изменение величины X в момент воздействия будет

$$(\Delta X)_y = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \Delta x.$$

Изменение x при постоянном y приводит, конечно, к нарушению также и условия $Y=0$, т. е. внутреннего равновесия тела. После того как это равновесие снова восстановится, величина $X \equiv \Delta X$ будет иметь значение

$$(\Delta X)_{Y=0} = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0} \Delta x,$$

где производная берется при постоянном, равном нулю, значении Y.

Сравним оба значения ΔX. Пользуясь свойствами якобианов, имеем

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0} = \frac{\partial (X, Y)}{\partial (x, Y)} = \frac{\dfrac{\partial (X, Y)}{\partial (x, y)}}{\dfrac{\partial (x, Y)}{\partial (x, y)}} = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y - \frac{\left(\dfrac{\partial X}{\partial y}\right)_x^2}{\left(\dfrac{\partial Y}{\partial y}\right)_x}.$$

Знаменатель второго члена в этом выражении положителен согласно условию (22,3); учитывая также неравенство (22,4), находим, что

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y > \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0} > 0, \tag{22,5}$$

или

$$|(\Delta X)_y| > |(\Delta X)_{Y=0}|. \tag{22,6}$$

Неравенства (22,5) или (22,6), составляют содержание так называемого *принципа Ле-Шателье*.

Будем рассматривать изменение Δx величины x как меру внешнего воздействия на тело, а ΔX — как меру изменения свойств тела под влиянием этого воздействия. Неравенство (22,6) показывает, что при восстановлении внутреннего равновесия тела после внешнего воздействия, выводящего его из этого равновесия, значение ΔX уменьшается. Поэтому принцип Ле-Шателье можно сформулировать так:

Внешнее воздействие, выводящее тело из равновесия, стимулирует в нем процессы, стремящиеся ослабить результаты этого воздействия.

Поясним сказанное примерами.

Прежде всего удобно несколько видоизменить определение величин X и Y, воспользовавшись формулой (20,8), согласно которой изменение энтропии системы среда + тело равно $-R_{\min}/T_0$, где T_0 — температура среды, а $R_{\min}$ — минимальная работа, необходимая для приведения тела из состояния равновесия со средой в данное. Поэтому можно написать:

$$X=\frac{1}{T_0}\frac{\partial R_{\min}}{\partial x},\quad Y=\frac{1}{T_0}\frac{\partial R_{\min}}{\partial y}. \tag{22,7}$$

Для бесконечно малого изменения состояния тела имеем (см. (20,4))

$$dR_{\min}=(T-T_0)\,dS-(P-P_0)\,dV;$$

все величины без индекса здесь и ниже относятся к телу, а с индексом 0 — к среде.

Пусть x есть энтропия тела S. Тогда $X=(T-T_0)/T_0$. Условие равновесия $X=0$ дает $T=T_0$, т. е. равенство температур тела и среды. Неравенства (22,5) и (22,6) принимают вид

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_y>\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{Y=0}>0, \tag{22,8}$$

$$|(\Delta T)_y|>|(\Delta T)_{Y=0}|. \tag{22,9}$$

Смысл этих неравенств заключается в следующем. Изменение величины x — энтропии тела — означает, что телу сообщается (или от тела отнимается) некоторое количество тепла. В результате нарушается равновесие самого тела и, в частности, изменяется его температура (на величину $(\Delta T)_y$). Восстановление равновесия в теле приводит к тому, что изменение его температуры по абсолютной величине уменьшится (станет равным $(\Delta T)_{Y=0}$), т. е. как бы ослабляется результат воздействия, выводящего тело из равновесия. Можно сказать, что нагревание (охлаждение) тела стимулирует в нем процессы, стремящиеся понизить (повысить) его температуру.

Пусть теперь x есть объем тела V. Тогда $X=-(P-P_0)/T_0$. В равновесии $X=0$, т. е. $P=P_0$. Неравенства (22,5) и (22,6) дают

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_y<\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{Y=0}<0, \tag{22,10}$$

$$|(\Delta P)_y|>|(\Delta P)_{Y=0}|. \tag{22,11}$$

Если тело выводится из равновесия путем изменения его объема (при неизменной температуре), то меняется, в частности, его давление; восстановление равновесия в теле приводит к уменьшению абсолютной величины изменения давления. Имея в виду, что уменьшение объема тела увеличивает его давление (и наоборот), можно сказать, что уменьшение (увеличение) объема тела стимулирует в нем процессы, стремящиеся уменьшить (увеличить) его давление.

В дальнейшем мы встретимся с целым рядом различных применений этих результатов (к растворам, химическим реакциям и т. п.).

Отметим еще, что если в неравенствах (22,8) в качестве величины y взять объем тела, то будем иметь

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_y = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_v}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{Y=0} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \frac{T}{C_p},$$

поскольку условие $Y=0$ означает в этом случае $P=P_0$, т. е. постоянство давления. Таким образом, мы снова получаем известные уже нам неравенства $C_p > C_v > 0$.

Аналогично, если в (22,10) в качестве y взять энтропию тела, то условие $Y=0$ будет означать постоянство температуры $T=T_0$, и мы найдем

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S < \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$$

— тоже известный уже нам результат.

§ 23. Теорема Нернста

Тот факт, что теплоемкость C_v положительна, означает, что энергия есть монотонно возрастающая функция температуры. Напротив, при падении температуры энергия монотонно уменьшается, и, следовательно, при наименьшей возможной температуре, т. е. при абсолютном нуле, тело должно находиться в состоянии с наименьшей возможной энергией. Если рассматривать энергию тела как сумму энергий частей, на которые можно мысленно его разделить, то можно утверждать, что и каждая из этих частей будет находиться в состоянии с наименьшей энергией; ясно, что минимальному значению суммы должны соответствовать и минимальные значения всех ее слагаемых.

Таким образом, при абсолютном нуле любая часть тела должна находиться в одном определенном — основном — квантовом состоянии. Другими словами, статистические веса этих частей равны единице, а потому равно единице и их произведение, т. е. статистический вес макроскопического состояния тела в целом. Энтропия же тела — логарифм его статистического веса — равна, следовательно, нулю.

Поэтому мы приходим к следующему важному заключению: энтропия всякого тела обращается в нуль при абсолютном нуле