

Такое строение имеет и правая часть, где только вместо  $v$  нужно поставить  $S$ .

Если две фазы из трех имеют одинаковый состав — *азетропны* (например, первая и вторая), то соответствующий определитель (третий) обращается в нуль, а два других оказываются равными (поскольку  $m_1^* = m_1$  и  $m_2^* = m_2$ ); в выражении (7.90) они сокращаются; этот случай возвращает нас (для превращения первой или второй фазы в третью) к уравнению Клапейрона — Клаузиуса в его простейшей форме.

## 7.22. Законы смещения обратимых процессов.

### Уточненная формулировка неравенств («принципа») Ле Шателье — Брауна

Представим себе, что интересующая нас система переходит из состояния 1 в состояние 2 при неизменности параметров состояния  $\alpha$  и  $\beta$ . Параметр  $\alpha$  — это  $T$  или  $S$ , а  $\beta$  — это  $p$  или  $v$ ; потенциалом  $\phi$  соответственно будут  $Z$ ,  $F$ ,  $H$  или  $U$ . Конкретнее, если  $\alpha$  означает  $T$ , то система помещена в термостат при заданном внешнем давлении  $p$  или в неизменном объеме; если  $\alpha$  означает  $S$ , то система адиабатно изолирована (во время процесса  $1 \rightarrow 2$ , но до того или после ее энтропия может быть изменена сообщением или отбором тепла).

Далее, представим себе, что, изучив в какой-то мере процесс  $1 \rightarrow 2$ , мы повторяем в основе своей тот же процесс при  $\alpha + d\alpha = \text{const}$  и  $\beta + d\beta = \text{const}$ , например, при немного увеличенной или уменьшенной температуре термостата. Спрашивается, как повлияет смещение условий протекания процесса на термодинамические характеристики процесса?

Исследование поставленного вопроса сводится в значительной мере к использованию соображений, служивших основой в предыдущем разделе. Но теперь удобнее будет представить почти те же соображения в несколько иной форме. Если рассматриваемый процесс  $1 \rightarrow 2$  является равновесным, то при оговоренных выше условиях гиббсовский потенциал  $\phi$  пассивной системы остается в процессе  $1 \rightarrow 2$  неизменным:  $\phi_1 - \phi_2 = 0$ . Если же система активирована, то убыль гиббсовского потенциала определяет, в какой мере максимальная работа, производимая активированной системой, превышает работу расширения:  $\phi_1 - \phi_2 = A_{\text{max}} - A_{\text{расш}}$ . Наконец, если процесс  $1 \rightarrow 2$  неравновесен и происходит самопроизвольно, то гиббсовский потенциал при этом уменьшается:  $\phi_1 - \phi_2 > 0$ .

Из сказанного следует, что

$$d(\phi_1 - \phi_2) = \frac{\partial(\phi_1 - \phi_2)}{\partial\alpha} d\alpha + \frac{\partial(\phi_1 - \phi_2)}{\partial\beta} d\beta \begin{cases} = 0 \text{ для равновесных процессов в пассивных системах,} \\ = d(A_{\text{max}} - A_{\text{расш}}) \text{ для активированных систем,} \\ > 0 \text{ для неравновесных процессов.} \end{cases} \quad (7.91)$$

Пользуясь соотношениями (7.12) — (7.15) и (7.54), уравнение (7.91) для равновесных процессов в пассивных системах можно представить в виде:

$$-(S_1 - S_2) dT + (v_1 - v_2) dp = 0, \quad (7.92)$$

$$-(S_1 - S_2) dT - (p_1 - p_2) dv = 0, \quad (7.93)$$

$$(T_1 - T_2) dS + (v_1 - v_2) dp = 0, \quad (7.94)$$

$$(T_1 - T_2) dS - (p_1 - p_2) dv = 0. \quad (7.95)$$

Для простейших систем (индивидуальных веществ, нераздельнокипящих растворов и т. п.) в первой из вышеприведенных формул нетрудно узнать уравнение Клапейрона — Клаузиуса для теплоты фазового превращения:

$L = (S_1 - S_2) T$ ; второе уравнение — это обобщение формул Томсона для скрытой теплоты давления (см. уравнение (4.27)). Третье и четвертое уравнения определяют затраты тепла на увеличение давления при  $v = \text{const}$  и на увеличение объема при  $p = \text{const}$  и служат также для определения соотношений между теплоемкостями.

На уравнения (7.92) — (7.95) можно смотреть так же, как на обобщение четырех термодинамических уравнений Максвелла (4.17) — (4.20), когда состояния 1 и 2 являются смежными, так что  $S_2 = S_1 + \partial S_T$ ,  $v_2 = v_1 + \partial v_T$  и т. д.

Обратимся теперь к активированным системам. Например, будем иметь в виду химическую реакцию, «электрифицированную» подбором соответствующих гальванических цепей или же сопряженную с каким-то механизмом типа «ящика Вант-Гоффа», когда так или иначе удается уравновесить развиваемые системой «внутренние» силы, что позволяет отбирать от системы максимальную работу, которую она способна произвести в процессе  $1 \rightarrow 2$ . При этом процесс  $1 \rightarrow 2$  может быть или равновесным или же квазиравновесным. Тогда из (7.91) аналогично предыдущему получаем:

$$-(S_1 - S_2) dT + (v_1 - v_2) dp = d(Z_1 - Z_2), \quad (7.96)$$

$$-(S_1 - S_2) dT - (p_1 - p_2) dv = d(F_1 - F_2), \quad (7.97)$$

$$(T_1 - T_2) dS + (v_1 - v_2) dp = d(H_1 - H_2), \quad (7.98)$$

$$(T_1 - T_2) dS - (p_1 - p_2) dv = d(U_1 - U_2). \quad (7.99)$$

Во всех этих четырех уравнениях правые части можно заменить общим выражением  $d(A_{\text{max}} - A_{\text{расп}})$ . Для химических реакций эта величина означает элементарное изменение химического сродства, вызванное изменением условий протекания реакции. Уравнения (7.96) — (7.99) приводят к часто применяемым соотношениям — к так называемым изотермам и адиабатам, изобарам и изохорам реакций. Вместе с тем первые два уравнения представляют собой как бы обобщение уравнений Гиббса — Гельмгольца (7.74) и (7.76). Действительно, рассматривая (7.96) при  $p = \text{const}$ , можем написать

$$-(S_1 - S_2) T = T \left[ \frac{\partial (Z_1 - Z_2)}{\partial T} \right]_p;$$

достаточно прибавить к обеим частям этого равенства  $H_1 - H_2$  и получается (7.76). Аналогично (7.97) приводит к (7.74). Это естественно, так как и уравнение Гиббса — Гельмгольца, и законы смещения процессов (7.96) — (7.99) являются прямым следствием соотношений (7.54).

Если процесс  $1 \rightarrow 2$  неравновесен, то вследствие убывания потенциала в таком процессе левая часть уравнений (7.96) — (7.99) больше нуля, т. е. получаются следующие неравенства:

$$(v_1 - v_2) dp > (S_1 - S_2) dT, \quad (7.100)$$

$$(p_2 - p_1) dv > (S_1 - S_2) dT, \quad (7.101)$$

$$(v_1 - v_2) dp > (T_2 - T_1) dS, \quad (7.102)$$

$$(p_2 - p_1) dv > (T_2 - T_1) dS. \quad (7.103)$$

В сущности это — так называемые *неравенства Ле Шателье — Брауна*. Впрочем, обычно под ними понимают следствия приведенных выше неравенств, рассмотренных при постоянстве одного из параметров:

$$(v_1 - v_2)_{p, T} \partial p_T > 0, \quad (v_1 - v_2)_{p, S} \partial p_S > 0, \quad (7.104)$$

$$(p_1 - p_2)_{v, T} \partial v_T < 0, \quad (p_1 - p_2)_{v, S} \partial v_S > 0, \quad (7.105)$$

$$(T_1 - T_2)_{S, v} \partial S_v > 0, \quad (T_1 - T_2)_{S, p} \partial S_p > 0, \quad (7.106)$$

$$(S_1 - S_2)_{T, v} \partial T_v < 0, \quad (S_1 - S_2)_{T, p} \partial T_p < 0. \quad (7.107)$$

Нужно сказать, что с применением неравенств Ле Шателье — Брауна было много недоразумений. Эти недоразумения в особенности углублялись, когда неравенства (7.104) — (7.107) пытались объединить в одно соотношение для любых параметров (в один принцип).

Как нужно понимать (7.104) — (7.107)? Чаще всего удобно бывает держиваться такой трактовки: система, находившаяся в равновесии, будучи выведена из него в состояние 1 смещением параметра  $\alpha$  к значению  $\alpha + d\alpha_\beta = \text{const}$ , самопроизвольным процессом (при  $\beta = \text{const}$  и  $\alpha + d\alpha = \text{const}$ ) переходит к новому состоянию равновесия 2. Пусть на систему в термостате при неизменности в дальнейшем  $T$  (или же на адиабатно-изолированную систему при  $S = \text{const}$ ) увеличено давление на  $dp > 0$ . Это по (7.104) вызовет в системе процесс, приводящий при неизменном  $p$  к уменьшению объема системы:  $v_1 - v_2 > 0$ . Например, если рассматриваемая система — кристалл в равновесии с расплавом, то увеличение давления вызовет кристаллизацию, когда кристалл компактнее расплава, или же, наоборот, плавление, когда плотнее расплав.

При расширении изотермической (или адиабатно-изолированной) системы в ней по (7.105), поскольку  $dv > 0$ , то  $(p_1 - p_2) < 0$ , т. е. происходят процессы, приводящие при  $v = \text{const}$  к увеличению давления. Например, если система представляет собой газ или смесь газов, где часть молекул вследствие высокой температуры диссоциирована на атомы, то расширение усилит диссоциацию, так как при постоянстве объема это привело бы к возрастанию давления.

Энтропия системы возрастает, если системе сообщается тепло или в нее вводятся дополнительные массы веществ. Поэтому по (7.106) получается, что когда системе, в которой могут происходить какие-либо химические реакции, сообщено (при  $v$  или  $p = \text{const}$ ) тепло, то это вызовет в системе такие процессы, которые, будь система в тепловом отношении изолирована, привели бы к понижению температуры (при  $dS > 0$  и  $T_1 - T_2 > 0$ ), т. е. сообщение тепла стимулирует эндотермические реакции и затормаживает экзотермические. Например, если исследуемые системы представляют собой насыщенные растворы, в которых присутствуют в избытке растворенные вещества, то сообщение тепла вызовет дополнительное растворение, т. е. повышение равновесной концентрации тех веществ, которые растворяются эндотермично; тогда как для веществ, растворяющихся с выделением тепла, напротив, будет наблюдаться противоположный процесс, т. е. уменьшение равновесной концентрации<sup>1</sup>.

По (7.107) повышение температуры вызывает процессы, которые при  $T = \text{const}$  привели бы к возрастанию энтропии (при  $dT > 0$ ,  $S_1 - S_2 < 0$ ), т. е. сопровождалась бы поглощением тепла. Таким образом, повышение температуры (так же как и сообщение тепла в предыдущем случае) стимулирует эндотермическое направление реакций. Парообразование при  $T = \text{const}$  сопровождается увеличением энтропии. Поэтому, если увеличить температуру раствора соли, находившегося в равновесии с парами растворителя, то часть растворителя испарится, концентрация раствора возрастет; это соответствует факту, что чем больше концентрация раствора, тем выше его температура кипения.

При кристаллизации энтропия уменьшается. Поэтому если понизить температуру смеси раствора соли и льда (когда  $dT < 0$ ,  $S_1 - S_2 > 0$ ), то часть воды замерзнет, концентрация раствора увеличится. Это соответствует факту, что чем ниже температура, тем больше должна быть концент-

<sup>1</sup> Имеются вещества, которые растворяются в чистой воде экзотермично, а с повышением температуры их растворимость не уменьшается, но, казалось бы, в противоположность сказанному в тексте, возрастает. В действительности, однако, никакого противоречия с неравенством (7.106) здесь нет, так как у таких веществ тепловой эффект растворения при повышении концентрации раствора меняет знак и вблизи насыщения раствора эти вещества оказываются растворяющимися эндотермично.

рация раствора, чтобы он находился в равновесии со льдом, или, что то же, чем больше концентрация, тем ниже температура замерзания.

Для множества химических соединений реакции распада, диссоциации сопряжены (при  $T = \text{const}$ ) с возрастанием энтропии, требуют затраты тепла. По (7.107) повышение температуры системы стимулирует указанные реакции.

Когда неравенства Ле Шателье — Брауна записывают упрощенно, без указания индексов (а так сделано во многих статьях и руководствах, чтобы легче было прийти к обобщенным формулировкам), то заключения нередко оказываются ошибочными. Не стоит заниматься здесь разбором таких ошибочных суждений. Важнее обратить внимание на то, что в правильной, детальной записи два первых неравенства (7.104) — (7.105) при анализе примеров обычно могут заменять друг друга, т. е. они в какой-то мере эквивалентны. То же самое можно сказать и о двух других неравенствах; эти два неравенства иногда (с несколько опасным упрощением) объединяют в такой лаконичной формулировке: «Повышение температуры благоприятствует появлению систем, образующихся с поглощением тепла» [Е — 5]. Как показал опыт многих авторов, объединение неравенств Ле Шателье — Брауна в какие бы то ни было сокращенные формулировки всегда заметно обедняет их содержание и в итоге делает их применение менее плодотворным.

Понятие довольно распространено, например, такое объединение всех неравенств (7.104) — (7.107) в один «принцип Ле Шателье — Брауна»: «Если ... в системе, находящейся в ... равновесии, мы изменим один из факторов, определяющих это состояние равновесия, то система будет претерпевать такое изменение, которое, совершаясь само собою, должно было бы вызвать изменение этого фактора в противоположном направлении» [Е — 7].

Как было показано исследованиями П. С. Эренфеста и В. Р. Бурсиана, чтобы подобная формулировка (или сходная с ней) была в основе своей справедлива, она должна быть ограничена применением таких параметров состояния, которые по классификации, приведенной в гл. IV (см. стр. 124), названы «нормальными, прямыми параметрами». Но и это еще не устраняет опасности неправильных выводов из приведенной формулировки, где остается весьма уязвимой ссылка на «изменения, совершающиеся сами собою». Ведь несомненно, что эти «изменения» зависят от условий, в которые поставлена система (например,  $T = \text{const}$  или  $v = \text{const}$  и т. п.), а они не оговариваются.

Не стоит упоминать ряд других, еще менее совершенных формулировок [Е — 2]. Нужно отметить, что в фундаментальных руководствах по статистической механике «принцип Ле Шателье» иногда просто отождествляют с представлением о равновесном (устойчиво равновесном) состоянии и формулируют его так:

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

Без каких бы то ни было доказательств и особых пояснений понятно, что если бы это было не так, то тело не находилось бы в устойчивом равновесном состоянии, а при малейшем воздействии все более удалялось бы от исходного состояния. Поэтому хотя сказанное в приведенной цитате и верно, но подобная трактовка «принципа Ле Шателье» — это, конечно, совсем не то, что нужно для практического использования в термодинамике.