Тогда $S_2 - S_1 = 0$ и $\delta A = PdV = 0$, поэтому предыдущее неравенство дает

$$\int \frac{dU}{T} \leqslant 0.$$

Так как $T > 0$, то отсюда следует, что $dU \leqslant 0$. Если объем и энтропию системы поддерживать постоянными, то самопроизвольные процессы в ней могут идти лишь с уменьшением внутренней энергии. Если внутренняя энергия системы достигла минимума, то дальнейшие процессы в системе становятся невозможными. Это приводит к следующему критерию термодинамической устойчивости.

*Если объем и энтропия системы поддерживаются постоянными и система в некотором равновесном состоянии достигла минимума внутренней энергии, то равновесие термодинамически устойчиво.*

4. *Если давление и энтропия системы поддерживаются постоянными и система в некотором равновесном состоянии достигла минимума энтальпии, то равновесие термодинамически устойчиво.*

Для доказательства этого положения следует переписать неравенство Клаузиуса в виде

$$S_2 - S_1 \geqslant \int \frac{dU - V\,dP}{T}$$

и повторить предыдущие рассуждения.

## § 51. Принцип Ле-Шателье — Брауна и устойчивость термодинамического равновесия

1. В заключение этой главы рассмотрим принцип, сформулированный французским ученым Ле-Шателье (1850—1936) в 1884 г. и, в расширенном виде, немецким физиком Брауном (1850—1918) в 1887 г. Этот принцип позволяет предвидеть *направление течения процесса* в системе, когда она выведена внешним воздействием из состояния устойчивого равновесия. *Принцип Ле-Шателье — Брауна* не является столь всеобъемлющим, как второе начало термодинамики. В частности, он не позволяет высказывать никаких количественных заключений о поведении системы. Необходимым условием применимости принципа Ле-Шателье — Брауна является наличие *устойчивости равновесия*, из которого система выводится внешним воздействием. Он не применим к процессам, переводящим систему в более устойчивое состояние, например, к взрывам. Принцип Ле-Шателье — Брауна был сформулирован как обобщение знаменитого и всем хорошо известного электродинамического *правила Ленца* (1804—1865), определяющего направление индукционного тока. Он гласит:

*Если система находится в устойчивом равновесии, то всякий процесс, вызванный в ней внешним воздействием или другим первичным* *процессом, всегда бывает направлен таким образом, что он стремится уничтожить изменения, произведенные внешним воздействием или первичным процессом.*

Ле-Шателье и Браун применяли главным образом индуктивный метод, рассмотрев большое число примеров, которые, по их мнению, являются частными случаями сформулированного ими общего правила. Данная ими формулировка была, однако, столь туманной, что не допускала в каждом конкретном случае однозначного применения правила. Неопределенность можно устранить и получить точные математические формулы, выражающие принцип Ле-Шателье — Брауна, если к рассматриваемой проблеме привлечь критерии устойчивости термодинамического равновесия, сформулированные в предыдущем параграфе.

2. Последующие результаты основаны на том, что устойчивость равновесия системы формулируется как условие *минимума или максимума* некоторой функции состояния, которую мы будем в дальнейшем обозначать через $f$. Эти результаты применимы поэтому не только к проблемам термодинамики, но и к проблемам механики или электродинамики, в которых устойчивость равновесия также связывается с минимумом или максимумом некоторых функций. При этом всегда можно пользоваться либо только условием минимума, либо только условием максимума. Действительно, если в положении равновесия функция $f$ максимальна, то вместо нее можно взять функцию $-f$, которая будет уже минимальна. Условимся всегда так выбирать функцию $f$, чтобы в положении равновесия она была *минимальна*. Функция $f$ должна зависеть от внутренних параметров, определяющих состояние системы. Часть из этих параметров может быть фиксирована, т. е. не должна меняться. Остальные параметры могут меняться в результате внешних процессов. Эти параметры мы будем называть *свободными* и обозначать посредством $x, y, z, \ldots$ В качестве функции $f$ можно взять, например, величину $Z$, определяемую выражением (48.6). Если рассматриваемая система физически однородна и изотропна, то свободных параметров будет два. В качестве этих параметров можно взять, например, $S$ и $V$. Но если система неоднородна, то ее внутренняя энергия $U$ может зависеть не только от $S$ и $V$, но и от других параметров. Например, если система состоит из двух фаз: жидкости и ее пара, то параметров будет три. В качестве третьего параметра можно взять, например, массу пара или массу жидкости.

3. *Закрепим* все свободные параметры, за исключением двух $x$ и $y$, которым предоставим возможность изменяться. Тогда $f$ может рассматриваться как функция только двух аргументов $x$ и $y$. Разумеется, в положении равновесия она будет также минимальна, как и функция $f(x, y, z, \ldots)$ всех свободных параметров. Поэтому в этом положении ее частные производные первого порядка должны обращаться в нуль. Обозначив их через $X(x, y)$ и $Y(x, y)$, можем написать в положении равновесия

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y &\equiv X(x, y) = 0, \\ \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x &\equiv Y(x, y) = 0. \end{aligned} \tag{51.1}$$

Величины $X$ и $Y$ играют роль *обобщенных сил*, действующих в системе. При этом по свойству частных производных имеет место соотношение

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y, \tag{51.2}$$

выполняющееся при любых значениях $x$ и $y$.

4. Соотношения (51.1) являются *необходимыми условиями равновесия*. Однако при их выполнении равновесие может быть и неустойчивым. Они могут соблюдаться и в точке максимума. *Условием устойчивости является минимум функции $f$.* Значит, в точке равновесия второй дифференциал

$$d^2f=\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\,dx^2+2\,\frac{\partial^2 f}{\partial x\,\partial y}\,dx\,dy+\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\,dy^2=\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y dx^2+2\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x dx\,dy+\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x dy^2$$

должен быть положительным, каковы бы ни были бесконечно малые приращения аргументов $dx$ и $dy$. Для этого в положении равновесия должны выполняться условия

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y>0, \tag{51.3}$$

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x>0, \tag{51.4}$$

$$\begin{vmatrix}\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x\\ \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x & \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x\end{vmatrix}\geqslant 0.$$

Эти три условия не независимы. Каждое из первых двух условий является следствием другого и последнего условий. Ввиду соотношения (51.2) последнему условию можно придать следующую, более симметричную форму:

$$\begin{vmatrix}\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x\\ \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x\end{vmatrix}\geqslant 0.$$

Разделив обе части этого неравенства на существенно положительную величину $\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y$ и раскрыв детерминант, придадим ему вид

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x-\left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_y\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x\geqslant 0.$$

Обобщенная сила $X$ является функцией параметров $x$ и $y$, т. е. величины $X$, $x$, $y$ функционально связаны. Поэтому к ним применимо тождество (8.9), которое дает

$$\left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_y\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x=-\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_X,$$

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x+\left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{X=0}\geqslant 0. \tag{51.5}$$

Слева стоит частная производная величины $Y$ по $y$ при постоянном $X$ (точнее, при $X=0$, поскольку соотношение относится к точке равновесия). Действительно, рассматривая $Y$ сначала как функцию $x$, $y$, а затем как функцию $X$, $y$, можем написать

$$dY=\left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y dx+\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x dy=\left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_y dX+\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_X dy.$$

Полагая здесь $X=\mathrm{const}$, $dX=0$ и поделив обе части равенства на $dy$, получим тождество

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_X=\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x+\left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_X. \tag{51.6}$$

Следовательно, третье условие принимает вид

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_{X=0} \geqslant 0. \tag{51.7}$$

Аналогично

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0} \geqslant 0. \tag{51.8}$$

5. Сравним теперь значения производных (51.7) и (51.8) с значениями производных (51.4) и (51.3). Подставив в (51.6) значение производной $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_X$ из (51.5), получим

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_X = \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_y \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x,$$

или на основании соотношения (51.2)

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

Числитель последней дроби, как всякий квадрат, не может быть отрицательным. Знаменатель, ввиду соотношения (51.3), существенно положителен. Значит, сама дробь не отрицательна, а потому должно иметь место неравенство

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_{X=0} \leqslant \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x. \tag{51.9}$$

Аналогично

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0} \leqslant \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y. \tag{51.10}$$

6. Воспользуемся неравенствами (51.3), (51.4), (51.7) и (51.8) для вывода некоторых соотношений, в которых речь идет о сравнении знаков различных физических величин в состоянии устойчивого равновесия. Мы исходим из соотношения взаимности (51.2). Величина $X$ есть функция $x$ и $y$. Однако можно не конкретизировать независимые переменные, а сказать только, что величины $X$, $x$, $y$ находятся в функциональной связи между собой. Отсюда следует, что имеет место тождество

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x = -\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_X.$$

Из четырех величин $X$, $Y$, $x$, $y$ только две могут меняться независимо. Но если в процессе величина $X$ поддерживается постоянной, то из оставшихся трех величин $Y$, $x$, $y$ независимо может меняться только одна. Возьмем в качестве таковой величину $Y$. Тогда, применяя правило дифференцирования функции от функции, можем написать

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_X = \left(\frac{\partial x}{\partial Y}\right)_X \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_X.$$

В результате получим

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x = -\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_X = -\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial Y}\right)_X \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_X.$$

Аналогично

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y = -\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_Y = -\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial X}\right)_Y \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_Y.$$

Производные $\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x$ и $\left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y$ имеют одинаковые знаки, так как в силу соотношения (51.2) они равны между собой. В состоянии устойчивого равновесия, как доказано выше, производные $\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y$, $\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x$, $\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_Y$, $\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_X$ существенно положительны. В результате получается следующий результат, который мы назовем *теоремой о знаках* *).

*В состоянии устойчивого равновесия совпадают знаки следующих шести производных*:

$$\begin{aligned} &\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x, \quad -\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{X=0}, \quad -\left(\frac{\partial x}{\partial Y}\right)_X, \\ &\left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y, \quad -\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{Y=0}, \quad -\left(\frac{\partial y}{\partial X}\right)_Y. \end{aligned} \tag{51.11}$$

7. Доказанная теорема имеет прямое отношение к принципу Ле-Шателье — Брауна. Допустим, что нарушилось состояние равновесия системы, в результате которого параметр $x$ получил бесконечно малое приращение $\Delta_1 x$, тогда как параметр $y$ остался неизменным. Это вызовет изменение обобщенной силы на величину

$$\Delta Y = \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y \Delta_1 x.$$

Но изменение силы $Y$ на $\Delta Y$ вблизи состояния равновесия влечет за собой изменение того же параметра $x$ на величину

$$\Delta_2 x = \left(\frac{\partial x}{\partial Y}\right)_{X=0} \Delta Y = \left(\frac{\partial x}{\partial Y}\right)_{X=0} \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y \Delta_1 x.$$

По теореме о знаках знаки производных $\left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y$ и $\left(\frac{\partial x}{\partial Y}\right)_{X=0}$ противоположны, а потому противоположны и знаки бесконечно малых приращений $\Delta_1 x$ и $\Delta_2 x$. Таким образом, изменение параметра $x$ влечет за собой такие процессы, которые препятствуют этому изменению. Этого и требует принцип Ле-Шателье — Брауна.

Неравенства (51.9) и (51.10) вместе с условиями положительности входящих в них производных также могут быть истолкованы в смысле принципа Ле-Шателье — Брауна. Действительно, рассмотрим такое нарушение равновесия, при котором параметр $x$ получил бесконечно малое приращение $\Delta x$, тогда как параметр $y$ остался неизменным. При таком нарушении равновесия обобщенная сила $X$ получит приращение

$$\Delta_1 X = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \Delta x.$$

Это, вообще говоря, нарушит условие равновесия $Y = 0$. Для того чтобы оно не нарушалось, обобщенная сила $X$ при том же самом $\Delta x$ должна была бы получить приращение

$$\Delta_2 X = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0} \Delta x.$$

Это приращение, согласно соотношению (51.10), по абсолютной величине меньше приращения $\Delta_1 X$. Поэтому для восстановления равновесия в системе должны существовать процессы, препятствующие нарастанию абсолютной величины $\Delta x$.

---

*) По своей форме теорема о знаках имеет характер неравенства, поскольку совпадение знаков величин $a$ и $b$ можно записать в виде $a/b > 0$.

8. Применим теперь полученные результаты к вопросам термодинамики. Для этого надо конкретизировать потенциальную функцию $f$. Ограничимся рассмотрением физически однородных и изотропных тел. Подходящей потенциальной функцией может служить $Z = U - T_0S + P_0V$, в которой $T_0$ и $P_0$ — температура и давление среды, окружающей рассматриваемое тело. Эта функция минимальна в положении равновесия и содержит два свободных параметра, за которые можно принять энтропию $S$ и объем $V$. Прочие функции $U$, $I$, $F$, $\Phi$, $Y$ для наших целей не годятся, так как они не имеют нужного числа свободных параметров. Например, условие равновесия, формулируемое с помощью потенциальной функции $U(S, V)$, требует минимума этой функции при постоянных $S$ и $V$. Но если $S$ и $V$ фиксированы, то у функции $U$ не остается ни одного свободного параметра. То же относится к функциям $I$, $F$, $\Phi$. Функция $Y = U - T_0S$ имеет один свободный параметр. Всеми этими функциями можно пользоваться, когда число параметров, определяющих внутреннее состояние системы, превышает два.

Роль «рассматриваемого тела» может играть какая-либо произвольно выбранная малая часть самого тела. Остальную часть можно рассматривать как «окружающую среду».

Если положить $f = Z(S, V)$, то обобщенными координатами будут $x = S$, $y = V$, а обобщенными силами —

$$X = \left(\frac{\partial Z}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V - T_0,$$

$$Y = \left(\frac{\partial Z}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S + P_0,$$

или ввиду соотношений (45.9)

$$X = T - T_0, \quad Y = P_0 - P. \tag{51.12}$$

Необходимые условия равновесия (51.1) требуют $T - T_0 = 0$, $P - P_0 = 0$. *При равновесии температура и давление тела равны температуре и давлению окружающей среды.*

Неравенства (51.3), (51.4), (51.7) и (51.8) переходят в

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V > 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P > 0,$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S < 0, \tag{51.13}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0. \tag{51.14}$$

Физический смысл последних двух неравенств очевиден. Они показывают, что *объем тела уменьшается как при адиабатическом, так и при изотермическом повышении давления.* Первые два неравенства также имеют простой физический смысл. Для квазистатических процессов $\delta Q = T\,dS$. Поэтому упомянутые неравенства можно переписать в виде

$$\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V > 0, \quad \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_P > 0,$$

или

$$C_V > 0, \tag{51.15}$$

$$C_P > 0, \tag{51.16}$$

Неравенства (51.9) и (51.10) переходят в

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \leqslant -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S, \tag{51.17}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \leqslant \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V,$$

или

$$C_P \geqslant C_V. \tag{51.18}$$

В случае идеальных газов последнее неравенство объясняется тем, что при нагревании газа при постоянном давлении он расширяется, и часть получаемого тепла затрачивается на работу против внешнего давления. Однако такое объяснение не годится для тел, объем которых при нагревании уменьшается, например, для воды между 0 и 4 °С. В то же время неравенство (51.18) справедливо в обоих случаях. Отсюда следует, что при нагревании при постоянном $P$ затрачивается бо́льшая работа против молекулярных сил, чем при нагревании при постоянном $V$.

9. Неравенства (51.13) — (51.18) являются необходимыми условиями устойчивости термодинамического равновесия. Допустим, например, что для некоторого физически однородного и изотропного вещества нарушено одно или оба условия (51.13) и (51.14). Заключим вещество в цилиндр, закрытый поршнем, который может в нем свободно перемещаться. Положим на поршень груз, создающий постоянное внешнее давление $P_0$. В состоянии равновесия это давление должно уравновешиваться внутренним давлением $P$: $P = P_0$. Всю систему поместим либо в термостат, температура которого поддерживается постоянной, либо адиабатически изолируем. Допустим, что поршень немного сместили вверх, так что объем тела $V$ несколько увеличился. Это поведет к увеличению внутреннего давления $P$, так как по нашему предположению $\partial P/\partial V > 0$. Возникнет разность давлений $P - P_0$, которая заставит поршень еще больше сместиться вверх. Это вызовет дальнейшее возрастание разности давлений $P - P_0$, и поршень все с большим и большим ускорением будет двигаться вверх. Рассуждая аналогично, придем к заключению, что смещение поршня вниз также поведет к появлению разности давлений, которая заставит вещество сжиматься, пока не будет нарушено условие $\partial P/\partial V > 0$. Таким образом, равновесных состояний, для которых условия (51.13) и (51.14) не соблюдаются, существовать не может. Такие состояния были бы абсолютно неустойчивы. Не то будет, если $\partial P/\partial V < 0$, как это имеет место в реальных условиях. Тогда при смещении поршня из положения равновесия всегда возникает разность давлений, препятствующая такому смещению. Это можно рассматривать как пример, подтверждающий принцип Ле-Шателье — Брауна.

**10.** Посмотрим теперь, что получилось бы, если бы теплоемкости вещества $C_V$ и $C_P$ были отрицательны. Поместим такое вещество в теплопроводящую оболочку, окруженную средой, температура $T_0$ которой поддерживается постоянной. Оболочка должна быть либо абсолютно жесткой, обеспечивающей постоянство объема тела, либо эластичной, не оказывающей никакого сопротивления расширению и сжатию тела. В последнем случае давление окружающей среды должно поддерживаться постоянным. В состоянии равновесия температура тела $T$ должна равняться температуре среды $T_0$. Допустим, что по какой-либо причине температура тела немного понизилась. Тепло самопроизвольно переходит всегда от тела с более высокой температурой к телу с менее высокой температурой. Поэтому при понижении температуры тела часть тепла $\delta Q$ перейдет от среды к телу. Это вызовет дальнейшее изменение температуры тела на $dT$. Величина $dT$ должна быть отрицательной, так как по нашему предположению теплоемкость $\delta Q/dT$ отрицательна. Таким образом, температура тела еще более понизится. Это вызовет дальнейший переход тепла от среды к телу и новое понижение его температуры. В результате температура тела будет неограниченно понижаться. Рассуждая аналогично, найдем, что всякое случайное повышение температуры тела приведет к неограниченному нагреванию его. Следовательно, при отрицательных теплоемкостях $C_V$ и $C_P$ устойчивое тепловое равновесие тела с окружающей средой невозможно. Напротив, когда указанные теплоемкости положительны, как это имеет место в действительности, всякое изменение температуры тела вызывает такие потоки тепла, при которых возникшие разности температур сглаживаются, т. е. равновесие восстанавливается. Этого и требует принцип Ле-Шателье — Брауна.

11. Остается применить к рассматриваемому нами вопросу теорему о знаках. Ряд производных (51.11) теперь переходит в

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S, \; -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T, \; \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T, \; -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V, \; -\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P, \; \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Эти величины могут быть как положительными, так и отрицательными. Но все они непременно должны иметь одинаковые знаки. Если принять во внимание соотношения Максвелла (45.15)—(45.18), то к указанным шести производным можно добавить еще две:

$$-\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \quad \text{и} \quad -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V,$$

которые должны иметь те же самые знаки.

Учтем теперь, что для обратимых процессов $\delta Q = TdS$. Тогда теорему о знаках для физически однородного тела можно сформулировать следующим образом. *Восемь величин*

$$\begin{matrix} -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S, & \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, & \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, & \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S, \\ \left(\frac{\delta Q}{\partial V}\right)_T, & -\left(\frac{\delta Q}{\partial P}\right)_T, & \left(\frac{\delta Q}{\partial P}\right)_V, & \left(\frac{\delta Q}{\partial V}\right)_P \end{matrix} \tag{51.19}$$

*всегда имеют одинаковые знаки.*

Совпадение знаков $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ и $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$ физически означает следующее. *Если коэффициент расширения тела положителен, то при адиабатическом сжатии его температура будет повышаться. Если же он отрицателен, то при адиабатическом сжатии температура будет понижаться.*

Аналогично, *если термический коэффициент давления положителен:* $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V > 0$, *то при адиабатическом расширении температура тела будет понижаться, а при адиабатическом сжатии — повышаться.*

Величины $\left(\frac{\delta Q}{\partial V}\right)_T$ и $\left(\frac{\delta Q}{\partial P}\right)_T$ называются *скрытыми теплотами изменения объема и изменения давления. Эти величины всегда имеют противоположные знаки.* Физический смысл величин $\left(\frac{\delta Q}{\partial P}\right)_V$ и $\left(\frac{\delta Q}{\partial V}\right)_P$ ясен, но они не получили специальных названий. Их знаки всегда одинаковы.

12. Остановимся в заключение еще на одном любопытном явлении, теоретически предсказанном В. Томсоном и экспериментально подтвержденном Джоулем. Последний экспериментально обнаружил, что резиновый жгут нагревается, если его быстро (адиабатически) растянуть. Отсюда Томсон сделал вывод, что при нагревании натянутого резинового жгута (при постоянном натяжении) его длина должна сокращаться. Этот вывод и был проверен на опыте Джоулем.

Теория этого явления содержится в общих положениях, изложенных в настоящем параграфе. Элементарная работа при расширении жгута представляется выражением $\delta A = -\tau\, dl$. Роль объема $V$ играет длина жгута $l$, роль давления — натяжение $\tau$, взятое с противоположным знаком. Поэтому ясно, что вместо функции $Z = U - T_0S + P_0V$ надо пользоваться функцией $U - T_0S - \tau_0 l$. Тогда по теореме о знаках восемь величин

$$-\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S, \quad -\left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right)_l, \quad \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_\tau, \quad -\left(\frac{\partial T}{\partial \tau}\right)_S,$$

$$\left(\frac{\delta Q}{\partial l}\right)_T, \quad \left(\frac{\delta Q}{\partial \tau}\right)_T, \quad -\left(\frac{\delta Q}{\partial \tau}\right)_l, \quad \left(\frac{\delta Q}{\partial l}\right)_\tau$$

будут всегда иметь одинаковые знаки. Согласно опытам Джоуля производная $\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S$ положительна. Поэтому для резины должно быть $\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_\tau < 0$. А это и значит, что если натяжение $\tau$ поддерживать постоянным, то при нагревании резинового жгута его длина должна уменьшаться. Большинство тел ведет себя иначе — при нагревании тела обычно расширяются. Такие тела при адиабатическом растяжении должны охлаждаться.

Заметим, что опытами П. Н. Лебедева (1866—1912) было показано, что коэффициент объемного расширения натянутой резины положителен. Отсюда следует, что при нагревании натянутого резинового жгута поперечные размеры его увеличиваются. Натянутая резина, таким образом, есть тело анизотропное. Коэффициент линейного расширения ее в направлении натяжения отрицателен, а в перпендикулярном направлении — положителен.