

ТЕРМОДИНАМИКА

А. А. Акопян

Об едином законе смещения равновесия

„Закон модерации“ Ле Шателье, теперь более известный как „принцип Ле Шателье—Брауна“, не раз был предметом дискуссии. К сожалению, последние 20—30 лет стал получать признание так называемый „сокращенный принцип Ле Шателье-Брауна“, охватывающий более узкий круг явлений.

В настоящей статье выведены: а) совершенно общее положение [Ж], содержащее в себе все законы смещения равновесия для материально изолированных систем; б) аналогичное положение [Н], выражающее законы смещения равновесия для систем, материально не изолированных, посредством химических потенциалов.

Выведены некоторые общие следствия [Ж] и [Н], удобные в различных случаях.

Одним из следствий является закон модерации.

[Ж] и его следствия применены к термодинамической теории переходов второго порядка.

1

1. Рассмотрим произвольную систему, находящуюся в состоянии устойчивого равновесия. Весьма малое изменение внешних условий вызовет переход системы в новое состояние равновесия, весьма близкое к прежнему.

Термодинамика приводит к очень большому числу зависимостей, определяющих изменения одних признаков системы по равновесным изменениям других. Но все указанные зависимости выражаются посредством частных производных, численные значения и даже знаки которых в большинстве случаев неизвестны.

Поэтому представляют большой интерес теоремы, позволяющие по знакам равновесного изменения одних признаков определять знаки изменения других.

Эти теоремы и называются законами смещения устойчивого равновесия. Впервые они были высказаны Ле Шателье [1] (1884 г.) в виде одного общего положения, охватывающего все явления, связанные с изменением состава, и ставшего известным под названием закона модерации (loi de modération):

[А] *„Всякая система, находящаяся в химическом равновесии, при изменении одного из факторов равновесия испытывает такое превращение, что будь это превращение единственным, оно вызвало бы противоположное по знаку изменение рассматриваемого фактора“.*

Хотя в первоначальной форме закон модерации относился к химическим системам, однако, он был воспринят как единый закон, справедливый для всех систем\*.

2. Ле Шателье не дал ни теоретического обоснования закона модерации, ни его выражения посредством математических знаков, а на употребленный им термин „фактор равновесия“ не было обращено должного внимания.

Поэтому естественно, что закон модерации не раз был предметом дискуссии, а обоснованию и установлению его точного содержания посвящено много работ. Среди авторов этих исследований должны быть упомянуты: P. Duhem, П. Эренфест, Ch. Raveau (Ш. Раво), М. Планк, Th. de Donder.

Не входя в подробности истории вопроса, целесообразно отметить здесь вкратце те исследования, в которых впервые были высказаны мысли, оставившие след, и в особенности те, которые в конце концов привели к очень распространенному теперь более узкому пониманию содержания законов смещения равновесия.

3. В 1909 г. Эренфест [2] и Раво [3] (независимо друг от друга) отметили, что вследствие нечеткости формулировки закона модерации его применение не всегда приводит к правильным результатам.

Следует указать, что представление о нечеткости формулировок могло быть вызвано только тем, что не был учтен смысл, вкладываемый Ле Шателье в термин „фактор равновесия“.

Раво разработал метод элементарных циклов (простых и сложных) и получил ряд неравенств, выражающих законы смещения равновесия в различных случаях.

Критика же Эренфеста не была конструктивной. Заключение, к которому Эренфест приходит, сводится к следующему: единственное назначение законов смещения равновесия—указывать направление процессов, возникающих в равновесной системе при изменении внешних факторов; но и это назначение далеко не всегда выполняется законом модерации.

Статья Эренфеста, несомненно, подорвала интерес к этому закону.

---

\* Теперь это положение чаще всего называется принципом Ле Шателье-Брауна. Однако Ле Шателье дал совершенно четкую формулировку закона модерации, а Браун, спустя три года, сделал неэффективную попытку обоснования этого закона. Так что роли Ле Шателье и Брауна несоизмеримы и поэтому название „закон модерации Ле Шателье“ является более справедливым.

В 1934 г. Th. de Donder [4] вывел безупречное единое выражение законов смещения равновесия для систем, в которых могут происходить изменения химического состава.

C. Wagner (1929 г.) получил равенство

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

относящееся ко *всем* системам;  $Y$  и  $y$  — обобщенная сила и сопряженная обобщенная координата, а  $X$  и  $x$  — другая пара сопряженных величин: обобщенная сила и обобщенная координата. При устойчивом равновесии системы второе слагаемое правой части неотрицательно.

Отсюда следует неравенство

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x \leq \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x, \quad (3.1)$$

которое с тех пор многими рассматривается как наиболее общее и точное единое выражение закона модерации.

Так, например, в десятом издании книги: Max Planck, *Thermodynamik* (1954), дополненном главой о законах смещения равновесия (стр. 266—279), написанной M. Laue, на стр. 271 читаем: „Diese Ungleichung... ist die allgemeinste Form des Le Chatelier-Braunsche Prinzips“; а на стр. 272 (в подстрочном примечании) „... Die erste stichhaltige Ableitung gab C. Wagner (Thermodynamik von W. Schottky, H. Ulich, C. Wagner, Berlin, 1929).“

Однако, неравенство (3.1) не охватывает всего содержания закона модерации.

П. С. Эпштейн [5] приводит два типовых примера (А) и (В), к которым приложим закон модерации; (В) соответствует неравенству (3.1), а (А) не укладывается в это неравенство. Эпштейн пишет (стр. 390):

„Не претендуя на охват всех возможных случаев типами (А) и (В), мы однако утверждаем, что принцип Ле Шателье-Брауна должен распасться по крайней мере на два различных и не связанных друг с другом правила...“

Переходя к анализу случая (В), Эпштейн предлагает называть правила, относящиеся к классу (В), сокращенным принципом Ле Шателье-Брауна.

Термин „сокращенный принцип...“ нашел широкое распространение. В последнее время часто рассматривается именно этот принцип и создается впечатление, что к этому и сведен закон модерации.

Цель настоящей статьи:

а) показать, что все законы смещения равновесия являются разновидностями единого, применимого ко всем системам, положения,

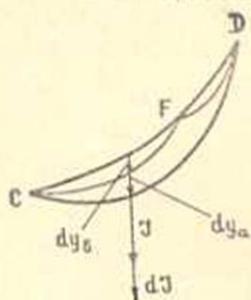
одним из следствий которого является закон модерации (при надлежащем толковании формулировки Ле Шателье);

б) вывести несколько общих следствий, упрощающих пользование этим единым положением;

в) привести применения этого положения в теории переходов второго и более высокого порядков.

## II

4. Прежде чем приступить к термодинамическому рассмотрению, выявим на простом примере, не вызывающем никаких сомнений, тот результат, который является прототипом всех неравенств, объединяемых в один общий закон смещения равновесия.



Фиг. 1.

Пусть стержень, точки  $C$  и  $D$  которого неподвижны, находится в равновесии под действием силы  $Y$ , приложенной в  $E$ , (фиг. 1). Бесконечно малое увеличение силы  $Y$  на  $dY$  вызовет элементарное перемещение точки

а) на  $dy_a$ , если неподвижны только точки  $C$  и  $D$ ,

б) на  $dy_b$ , если кроме точек  $C$  и  $D$  неподвижна еще какая-нибудь третья точка  $F$ .

Индексы  $a$  и  $b$  означают „в случае а“, „в случае б“.

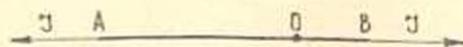
Очевидно  $dy_b < dy_a$ .

Поэтому  $0 < \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_a : \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_b < 1$ .

Следовательно, в координатной системе  $Y, y$  кривая  $Y_b = Y_b(y)$  окажется более крутой, чем кривая  $Y_a = Y_a(y)$ .

В дополнение к этому, разберем еще один простой пример.

Упругая нить  $AB$ , длина которой  $y$ , растягивается силами  $J$ , приложенными к точкам  $A$  и  $B$ , (фиг. 2).



Фиг. 2.

Предположим, что бесконечно малое увеличение  $Y$  на  $dY$  вызовет удлинение всей нити

на  $dy_a$ , если нить совершенно свободна,

на  $dy_b$ , если одна из точек нити, например, точка  $O$ , закреплена.

Нетрудно показать, что в этом случае  $dy_b = dy_a$ , т. е. закрепление точки  $O$  не имеет никакого влияния на удлинение *всей* нити. Вследствие этого линия  $Y_b = Y_b(y)$  тождественна с линией  $Y_a = Y_a(y)$ .

Условие неподвижности одной из точек стержня или нити называется в механике связью. Таким образом, несколько обобщая полученные только что результаты, можем сказать:

[В] В случае, изображенном на фиг. 1, линия  $Y_0 = Y_0(y)$  при наличии связи круче линии  $Y_0 = Y_0(y)$  в отсутствие связи; в случае, изображенном на фиг. 2, кривые  $Y_0 = Y_0(y)$  и  $Y_a = Y_a(y)$  — одинаковы.

Случаев, в которых линия  $Y_0 = Y_0(y)$  при наличии связи была бы положе линии  $Y_a = Y_a(y)$  в отсутствие связи, не существует.

Это последнее утверждение, распространенное на любые системы, любые обобщенные силы и обобщенные координаты, и является, как увидим, единым законом смещения равновесия.

Но, понятно, полученные результаты можно распространить на любые термодинамические системы, только найдя термодинамический аналог понятия связи в механике.

5. Если  $U$  — внутренняя энергия, а  $DQ$  и  $DW_e$  сообщенная извне теплота и внешняя работа в элементарном процессе, то согласно первому началу

$$dU = DQ + DW_e. \quad (5.1)$$

В последующем нам придется рассматривать только термически однородные системы, поэтому можем принять

$$DQ = TdS - \Delta. \quad (5.2)$$

Здесь  $T$  и  $S$  — абсолютная температура и энтропия системы, а  $\Delta$  — бесконечно малая величина, удовлетворяющая условиям

$$\left. \begin{array}{l} \Delta = 0 \text{ в обратимых процессах} \\ \Delta > 0 \text{ в необратимых процессах.} \end{array} \right\} \quad (5.3)$$

Пусть внешняя работа совершается  $k$  обобщенными силами

$$X_1, X_2, \dots, X_k,$$

обобщенными координатами которых служат соответственно

$$x_1, x_2, \dots, x_k.$$

Тогда

$$DW_e = \sum_1^k X_r dx_r, \dots \quad (5.4)$$

При этом предполагается, что в одном из произведений  $X_r dx_r$

$$X_r = -p_e, \quad dx_r = dV,$$

где  $p_e$  — внешнее давление, а  $V$  — объем системы.

(5.1), (5.2) и (5.4) дают

$$dU = TdS - \Delta + \sum_1^k X_r dx_r. \quad (5.5)$$

Для краткости и последующих целей положим

$$T = X_p, \quad S = x_r \quad (5.6)$$

и выделим одно из произведений, например  $X_y dx_y$ , обозначив его через  $Ydy$ .

Теперь (5.5) переписывается так

$$dU = \sum_1^k X_r dx_r - \Delta + Ydy. \quad (5.7)$$

Нам предстоит определять разность работ обобщенной силы  $Y$  в двух элементарных процессах. При этом нужно или рассматривать и величины выше первого порядка малости или — и это удобнее — выражать работы посредством площадей. Будем обозначать эти площади буквой  $\sigma$  с соответствующими индексами и приписывать  $\sigma$  знак, совпадающий со знаком работы.

Окончательно имеем

$$dU = \sum_1^k X_r dx_r - \Delta + \sigma \quad (5.8)$$

( $\sigma$  и  $\Delta$  — бесконечно малые!).

6. „ $\tau$ ” — процессы.

При выводе единого выражения законов смещения равновесия нам придется рассматривать процессы, которые здесь для краткости названы  $\tau$ -процессами.

$\tau$ -процессы это процессы, удовлетворяющие следующим условиям:

[B] а) процесс обратим и начинается в состоянии устойчивого равновесия.

б) в этом процессе величины  $Y$  и  $u$  изменяются (или могут изменяться) одновременно, а в каждой паре сопряженных величин

$$X_1, x_1; X_2, x_2; \dots; X_k, x_k$$

постоянна или обобщенная сила или обобщенная координата.

Пусть в  $\tau$ -процессе постоянны обобщенные силы

$$X_1, X_2, \dots, X_v$$

и обобщенные координаты

$$x_{v+1}, x_{v+2}, \dots, x_k.$$

Так как

$$dx_{v+1} = dx_{v+2} = \dots = dx_k = 0,$$

то обобщенные силы  $X_{v+1}, X_{v+2}, \dots, X_k$  не совершают работы и

$$DW_c = \sum_1^v X_r dx_r.$$

Поэтому в случае  $\tau$ -процессов (5.8) принимает вид

$$d\left(U - \sum_1^v X_r x_r\right) = \sigma - \Delta. \quad (6.1)$$

Левая часть (6.1)—полный дифференциал.

7. Термодинамическая связь.

Назовем термодинамической связью постоянство какого-нибудь *экстенсивного признака системы*.

Например, каждое из условий

$$V = \text{const}, \quad S = \text{const}, \quad x_r = \text{const}, \quad r = 1, 2, \dots, k \quad (7.1)$$

$m_j^i = \text{const}$ , где  $m_j^i$ —масса компонента  $j$  в фазе  $i$ , является связью.

Следует особо подчеркнуть, что постоянство какой-нибудь интенсивной величины ( $T, p_r, X_r$ ) вовсе не является связью.

Указанные только что связи, например (7.1), можно назвать макросвязями.

Кроме макросвязей нами будут рассматриваться и микросвязи. Вот несколько примеров.

Представим, что каждая молекула является диполем, электрический момент которого  $\vec{l}$ . При изменении состояния системы электрический момент молекулы может изменяться по направлению, по величине или и по направлению и по величине.

Воспрепятствовать изменению (по направлению, по величине или и по направлению и по величине) электрического момента каждой молекулы значит наложить микросвязь.

В настоящее время принимают, что в газах, жидких и твердых телах молекулы или части молекул вращаются или совершают вращательные колебания.

Мысленно приостановить вращение или вращательные колебания каждой молекулы или помешать переходу вращательных колебаний молекулы во вращение значит наложить микросвязь.

В кристаллах каждая частица совершает колебания около занимаемого ею узла решетки. Считать колебания каждой частицы прекратившимися равносильно введению микросвязи.

[Г]. Пусть в  $\tau$ -процессе  $AC$  сохраняются все связи, которые были наложены на систему в течение  $\tau$ -процесса  $AB$ , и вводится еще новая, дополнительная связь  $z = \text{const}$ . Тогда условимся называть  $AB$  свободным  $\tau$ -процессом и обозначать через  $\tau$ , а  $AC$  будем называть  $\tau$ -процессом с дополнительной связью и обозначать буквой  $\tau_2$ .

8. Условия устойчивости равновесия и некоторые смежные зависимости.

Пусть  $Y \neq T$  и  $y \neq S$ .

В этом случае условия устойчивости равновесия выражаются неравенствами

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_s > 0, \quad \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_T > 0 \quad (8.1)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_y > 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_Y > 0. \quad (8.2)$$

Кроме того, из постулата Томсона непосредственно следует, что

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_S : \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_T > 1. \quad (8.3)$$

Как уже было сказано, за  $Y$  и  $y$  может быть принята любая пара сопряженных величин

$$X_1, x_1; X_2, x_2; \dots; X_n, x_n.$$

Положив  $Y = -p_{ie}, \quad y = V,$

получим из (8.1) и (8.3)

$$\left(\frac{\partial p_e}{\partial V}\right)_S < 0, \quad \left(\frac{\partial p_e}{\partial V}\right)_T < 0 \quad (8.1')$$

$$\left(\frac{\partial p_e}{\partial V}\right)_S : \left(\frac{\partial p_e}{\partial V}\right)_T \geq 1. \quad (8.3')$$

Согласно определению  $\tau$ -процессов зависимости (8.1), (8.3) и, в частности, зависимости (8.1'), (8.3') применимы к  $\tau$ -процессам. Поэтому (8.1) и (8.3) можно формулировать так:

[D]. Когда  $Y$  и  $y$  отличны от  $T$  и  $S$ , то в координатной системе  $Y, y$  линии  $\tau$ -процессов или все поднимаются слева направо или все спускаются слева направо.

В обоих этих случаях линия изэнтропного  $\tau$ -процесса круче линии изотермического  $\tau$ -процесса.

Пользуясь чисто математическими соотношениями

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_y \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_T \left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_S = -1$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_Y \left(\frac{\partial S}{\partial Y}\right)_T \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_S = -1,$$

легко показать, что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_y : \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_Y = \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_S : \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_T. \quad (8.4)$$

Но

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_y = C_y, \quad T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_Y = C_Y,$$

где  $C_y$  и  $C_Y$  — теплоемкости при  $y = \text{const}$  и  $Y = \text{const}$ .

Из (8.1), (8.2), (8.4) следует, что

$$\left. \begin{aligned} C_y > 0, \quad C_Y > 0 \\ C_Y : C_y > 1 \end{aligned} \right\} \quad (8.5)$$

(8.5) применимы ко всем  $\tau$ -процессам.

9. Вывод единого закона смещения равновесия.

Пусть, фиг. 3, состояния  $A, B, C$  бесконечно мало отличаются друг от друга, причем  $y_B = y_C$  и на линии  $CB$   $y = \text{const}$ ;  $A$ —состояние устойчивого равновесия,  $AB$ —элементарный свободный  $\tau$ -процесс, а  $AC$ —элементарный  $\tau_2$ -процесс с дополнительной связью  $z = \text{const}$ , см. [B] и [Г].

$A$ —состояние устойчивого равновесия, а по [B] процессы  $\tau$  и  $\tau_2$  обратимы. Следовательно, в любом месте линий  $AB$  и  $AC$  система также будет в состоянии устойчивого равновесия. Таким образом, при  $y = y_B = y_C$  состояниями устойчивого равновесия будут „свободное“ состояние  $B$  (без дополнительной связи), состояние  $C$  с дополнительной связью  $z = \text{const}$ .

Ввиду бесконечной близости состояний  $B$  и  $C$ , состояние  $C$  может рассматриваться как бесконечно мало отклоненное от состояния  $B$ .

Согласно определению устойчивого равновесия

[E]. Система, бесконечно мало отклоненная от состояния устойчивого равновесия, может быть в равновесии только вследствие наложения дополнительной связи (или приложения соответствующей силы). По удалении связи (или силы) равновесие нарушается и система должна вернуться к исходному состоянию равновесия.

Таким образом, по удалении дополнительной связи  $z = \text{const}$   $C$  перестает быть состоянием равновесия и должен совершиться необратимый переход  $CB$  в состояние  $B$ .

В этом процессе  $y = \text{const}$  и поэтому работа обобщенной силы  $Y$

$$\sigma_{CB} = 0, \quad \Delta > 0 \quad (9.1)$$

по (5.3).

Следует подчеркнуть, что необратимый процесс  $CB$  происходит сам собой, поэтому процесс  $BC$  невозможен.

Из вышесказанного заключаем, что систему можно перевести из  $A$  в  $B$  двумя способами

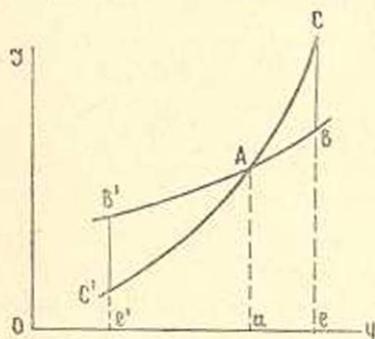
а) посредством обратимого процесса  $AB$ , в котором  $\Delta = 0$ , а работа обобщенной силы  $Y$  (фиг. 3)

$$\sigma_{AB} = \text{площ } AB\epsilon a A > 0 \quad (9.2)$$

б) посредством последовательности процессов  $AC$  и  $CB$ ; по (5.3) в этой последовательности  $\Delta \neq 0$ , а работа обобщенной силы  $Y$

$$\sigma_{ACB} = \sigma_{AC} + \sigma_{CB} = \sigma_{AC} = \text{площ } AC\epsilon a A > 0, \quad \Delta > 0. \quad (9.3)$$

Теперь (6.1) согласно (9.2) и (9.3) напишется так



Фиг. 3.



Особо нужно подчеркнуть тот частный случай, когда экстенсивный признак  $z$ , постоянство которого является дополнительной связью, оказывается одной из обобщенных координат в выражении (6.1), например,

$$z = x_r.$$

По определению  $[B]$  в любом  $\tau$ -процессе должна быть постоянной или обобщенная сила  $X_r$  или обобщенная координата  $x_r$ .

При  $z = x_r$  процессом  $AC$  с дополнительной связью будет  $\tau_{x_r}$ ; но тогда в свободном  $\tau$ -процессе  $AB$  обобщенная координата будет изменяться и по  $[B]$  должна быть постоянной обобщенная сила  $X_r$ , т. е. свободным процессом будет  $\tau_{X_r}$ .

Ввиду этого общее положение  $[Ж]$  примет вид

$[З]$ . Если дополнительной связью является постоянство одной из обобщенных координат в выражении внешней работы, то в координатной системе  $Y, y$  линия процесса  $\tau_{x_r}$  круче линии  $\tau_{X_r}$ .

Очевидно,  $[З]$  — частный случай.

11. Предельные случаи.

$[Ж]$  не устанавливает величины угла между линиями  $\tau$  и  $\tau_r$  в точке  $A$ . Этот угол может быть и очень малым, а в предельном случае линии  $\tau$  и  $\tau_r$  могут касаться друг друга в точке  $A$ .

Вот примеры. Пусть в смеси идеальных газов возможна реакция (скажем,  $H_2 + J_2 = 2HJ$ ), не изменяющая общего числа молекул. Приняв за дополнительную связь условие постоянства состава смеси и считая температуру постоянной, видим, что в координатной системе  $p, V$  линия  $\tau_r$  должна совпасть с линией  $\tau$  свободного процесса, (В самом деле,  $p\dot{V} = nRT$ , где  $n$  — общее число молекул в смеси;  $n$  остается постоянным и при неизменном составе смеси и при реакции).

Другой пример был рассмотрен в пункте 4, фиг. 2. Если, как и раньше, обозначить растягивающую силу через  $Y$ , длину нити через  $y$ , а за связь принять неподвижность одной из точек нити, то в координатной системе  $Y, y$  линия  $\tau_r$  совпадает со свободной линией  $\tau$ .

Наконец, если за связь принять условие постоянства энтропии, то согласно теореме Нернста при  $T=0$  изотерма совпадает с энтропией в любой координатной системе  $Y, y$  (при  $Y \neq T, y \neq S$ ).

Имея в виду возможность совпадения линий  $\tau_r$  и  $\tau$  или их соприкосновения в точке  $A$ , нужно  $[Ж]$  формулировать так:

$[U]$ . В координатной системе  $Y, y$  линия  $\tau_r$  вообще круче линии  $\tau$ ; иногда эти линии совпадают или соприкасаются в точке  $A$ . Линия  $\tau_r$  ни в одном случае не может быть положе линии  $\tau$ .

Сравнив с  $[B]$ , убеждаемся, что  $[U]$  представляет распространение  $[B]$  на все системы, на любые обобщенные силы и обобщенные координаты  $Y, y$ .

12. [U]—единая форма всех законов смещения равновесия. Обычно случай совпадения или прикосания кривых  $\tau$  и  $\tau_2$  не рассматривается, а пользуются [Ж] или [З]. Ниже увидим, что [Ж] вполне соответствует закону модерации Ле Шателье.

Некоторые непосредственные следствия [Ж] иногда оказываются более удобными для применений.

Переходим к этим следствиям.

а) Очевидно линия  $\tau$  может рассматриваться как график функции

$$Y = Y(z, y), \text{ где в свою очередь } z = z(y). \quad (12.1)$$

Линия же  $\tau_2$ —график функции  $Y = Y(z = \text{const}, y)$ .

В точке  $A$  частную производную функции  $Y = Y(z = \text{const}, y)$  по  $y$  обозначим через  $\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_z$ , а производную функции  $Y = Y(z, y)$  по  $y$  обозначим через  $\frac{\partial Y}{\partial y}$ .

Из [U] следует, что

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_z : \frac{\partial Y}{\partial y} \geq 1; \quad (12.2)$$

знак равенства относится к случаю совпадения кривых  $\tau$  и  $\tau_2$  или их соприкосания в точке  $A$ .

Согласно [З] при  $z = x_r$   $\tau$ —процессом является процесс  $\tau_{x_r}$ ; поэтому в этом случае вместо (12.2) имеем

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_{x_r} : \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_{x_r} \geq 1. \quad (12.2')$$

б) Возьмем на линии  $AC$  процесса  $\tau_2$ , фиг. 4, еще две точки  $E$  и  $D$ , причем положение точки  $E$  произвольно, а точка  $D$  выбрана так, что

$$DB \parallel Oy, \text{ тогда как } CB \parallel OY.$$

Так как на линии  $AC$  экстенсивный признак  $z$  не изменяется,

$$\left. \begin{aligned} \text{то} \quad z_A = z_D = z_C = z_E \\ \text{и поэтому} \quad z_B - z_A = z_B - z_D = z_B - z_E \end{aligned} \right\} \quad (12.3)$$

Результат (12.3) общее можно выразить так:

*Все процессы, начинающиеся в какой-нибудь точке линии  $\tau_2$  и окончивающиеся в одной и той же точке линии  $\tau$ , вызывают одно и то же изменение экстенсивного признака  $z$ .*

в) Так как точки  $A, B, C, D$  бесконечно близки друг к другу, то, фиг. 4, приращения  $Y$  и  $y$  в процессах  $AB, CB$  бесконечно малы.

Обозначим приращения обобщенной силы  $Y$  в свободном  $\tau$ —процессе и в процессе  $CB$  соответственно через  $dY$  и  $d_y Y$ . Знаки этих приращений различны, поэтому можем написать

$$dY d_y Y < 0. \quad (12.4)$$

То же неравенство получится при рассмотрении свободного  $\tau$ -процесса  $AB'$  и процесса  $C'B'$  (фиг. 4).

Обозначив через  $du$  и  $d_y u$  изменения обобщенной координаты  $u$  в свободном  $\tau$ -процессе  $AB$  и в процессе  $DB$  ( $Y = \text{const}$ ), замечаем, что их знаки одинаковы, поэтому

$$du d_y u > 0. \quad (12.5)$$

Это же неравенство получится при рассмотрении процессов  $AB'$  и  $D'B'$ .

Обратим внимание на то, что по (12.3) приращениям  $dY$ ,  $du$ ,  $d_y u$  и  $d_y Y$  соответствуют одинаковые изменения  $z$ .

Весьма существенна противоположность знаков неравенств (12.4) и (12.5).

### 13. Закон модерации Ле Шателье.

Представим, что в состоянии  $A$  начинается процесс  $I_y$ , в котором  $u = \text{const}$ ,  $z$  изменяется так же, как в свободном  $\tau$ -процессе  $AB$ , а изменение  $Y$  равно  $\delta_y Y$ .

Так как  $u = \text{const}$  в обоих процессах  $I_y$  и  $CB$ , а точки  $A$ ,  $C$ ,  $B$  бесконечно близки, мы вправе считать, что знак  $\delta_y Y$  совпадает со знаком  $d_y Y$  (изменения  $Y$  в процессе  $CB$ ). Поэтому неравенство (12.4) относящееся к процессам  $AB$  и  $CB$ , справедливо также в случае процессов  $AB$  и  $I_y$ , т. е.

$$dY \delta_y Y < 0. \quad (13.1)$$

Аналогичным образом, если в процессе  $I_y$  обобщенная сила  $Y$  постоянна,  $z$  изменяется так же, как в процессе  $AB$ , а приращение  $u$  равно  $\delta_y u$ , то знак  $\delta_y u$  одинаков со знаком  $d_y u$  (изменения  $u$  в процессе  $DB$ ) и поэтому, кроме неравенства (13.1), справедливо также неравенство

$$du \delta_y u > 0. \quad (13.2)$$

(13.1) можно формулировать так:

[К]. В процессе, в котором обобщенная координата  $u$  постоянна, можно осуществить такое же изменение экстенсивного признака  $z$ , какое имеет место в свободном  $\tau$ -процессе, только при условии, что в обоих этих процессах приращения обобщенной силы  $Y$  различны по знаку.

Примем во внимание, что у Ле Шателье термин „фактор равновесия“ означает интенсивную величину, обобщенную силу. Учтя эту оговорку и сравнив [К] с законом модерации [А], убеждаемся в их совпадении по смыслу. Отличие кроется только в уточнении, которое содержится в определении  $\tau$ -процесса.

Смысл неравенства (13.2) таков:

[Л]. При постоянной обобщенной силе  $Y$  можно осуществить такое же изменение экстенсивного признака  $z$ , какое имеет

место в свободном  $\tau$ -процессе, только при условии, что в обоих этих процессах знак приращения обобщенной координаты одинаков.

Как видим, положение [Л] (одинаковость знаков приращений обобщенной координаты) противоположно закону модерации (различие знаков приращений обобщенной силы).

Источник недоразумений, связанных с законом модерации, очевиден. Получались неправильные результаты всегда, когда, пренебрегая смыслом термина „фактор равновесия“, сравнивали знаки приращений обобщенной координаты; тогда как по закону модерации сравнивать нужно знаки приращений обобщенной силы.

14. Законы смещения равновесия, связанные с химическим потенциалом.

До сих пор предполагалось, что система материально изолирована, и все результаты параграфов 9—13 относятся к таким системам.

Рассмотрение систем, не изолированных материально, представляет тот интерес, что за обобщенные силу и координату  $Y, y$  можно принять химический потенциал и массу какого-нибудь компонента. Чтобы это показать, достаточно представить одну из фаз системы, подверженной только одинаковому во всех точках давлению  $p_c$ .

Тогда

$$dU^i = TdS^i - \Delta^i + p_c dV^i, \quad (14.1)$$

где  $i$ —индекс фазы. Ее термодинамический потенциал

$$G^i = U^i - TS^i + p_c V^i \quad (14.2)$$

и, как известно,

$$dG^i = -S^i dT + V^i dp_c + \sum_1^c \mu_r^i dm_r^i \dots \quad (14.3)$$

Здесь  $m_r^i$ —масса компонента  $r$  в фазе  $i$ ,  $\mu_r^i$ —химический потенциал этого компонента, а  $c$ —число компонентов в фазе. (14.1)—(14.3) приводят к важному неравенству

$$\sum_1^c \mu_r^i dm_r^i = \Delta^i > 0. \quad (14.4)$$

Из (14.4) можно вывести результаты, вполне аналогичные тем, которые получены в параграфах 9—13 из (5.7).

Выделим из суммы  $\sum_1^c \mu_r^i dm_r^i$  пару сопряженных величин, например  $\mu_c^i, dm_c^i$ , и предположим, что, аналогично  $Y$  и  $y$ ,  $\mu_c^i$  и  $m_c^i$  изменяются одновременно.

Рассмотрим  $\lambda$ -процессы, аналогичные  $\tau$ -процессам:  $\lambda$ -процессы удовлетворяют следующим условиям:

[М]. а) процесс обратим и начинается в состоянии устойчивого равновесия;

б) в этом процессе величины  $\mu_c^i$  и  $m_c^i$  изменяются (или могут изменяться) одновременно, а в каждой из остальных пар сопряженных величин

$$\mu_1^i, m_1^i; \mu_2^i, m_2^i; \dots; \mu_{c-1}^i, m_{c-1}^i$$

постоянными являются или химический потенциал или масса компонента.

Примем снова за связь постоянство экстенсивной величины  $z$  и пусть  $AB$ —свободный  $\lambda$ -процесс, а  $AC$ — $\lambda_2$ -процесс с дополнительной связью  $z = \text{const}$  (при этом  $m_{cC}^i = m_{cB}^i$ ).

Тогда, воспользовавшись условием устойчивости  $\frac{\partial \mu_c^i}{\partial m_c^i} > 0$  получим результат,

аналогичный [Ж], фиг. 5.

[Н]. В координатной системе  $\mu_c^i, m_c^i$  линия  $AC$   $\lambda_2$ -процесса с дополнительной связью  $z = \text{const}$  круче линии свободного  $\lambda$ -процесса.

Очевидно, следствия [Н] совпадают по форме со следствиями из [Ж]. Так, например, аналогично (12.2) и (12.2') имеем

$$\left( \frac{\partial \mu_c^i}{\partial m_c^i} \right)_z : \left( \frac{\partial \mu_c^i}{\partial m_c^i} \right) > 1, \quad (14.5)$$

а если  $z = m_c^i$ , то

$$\left( \frac{\partial \mu_c^i}{\partial m_c^i} \right)_{m_c^i} : \left( \frac{\partial \mu_c^i}{\partial m_c^i} \right)_{\mu_c^i} > 1 \quad (14.5')$$

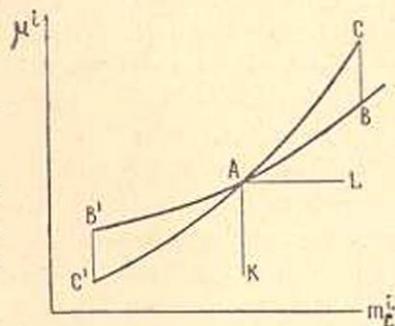
(12.3) сохраняет силу и теперь.

Рассмотрев, кроме свободного  $\lambda$ -процесса  $AB$ , фиг. 5, еще процесс  $AK$ , в котором  $m_c^i = \text{const}$ , и процесс  $AL$ , в котором  $\mu_c^i = \text{const}$ , и отнеся приращения  $d\mu_c^i$  и  $\delta_{m_c^i} \mu_c^i$  к процессам  $AB$  и  $AK$ , а  $dm_c^i$  и  $\delta_{\mu_c^i} m_c^i$  — к процессам  $AB$  и  $AL$ , получим

$$d\mu_c^i \delta_{m_c^i} \mu_c^i < 0 \quad (14.6)$$

$$dm_c^i \delta_{\mu_c^i} m_c^i > 0 \quad (14.7)$$

(14.6)—это закон модерации Ле Шателье.



Фиг. 5.

## III

## Некоторые применения законов смещения равновесия к переходам второго порядка.

15. Вместо „переходы второго и более высоких порядков“ будем говорить „переходы второго порядка“.

Имеются основания предполагать, что каждый переход второго порядка связан с разрушениями микросвязей какого-нибудь типа. В различных случаях и телах эти микросвязи различны.

Так, в метане переход второго порядка имеет место при  $T=20,4^{\circ}\text{K}$ . Большинство авторов предполагает, что при более низких температурах молекулы метана совершают вращательные колебания; при постепенном повышении температуры все большая часть молекул переходит от вращательных колебаний к вращению, которое становится всеобщим при  $T=20,4^{\circ}\text{K}$ .

Здесь микросвязью служит запрещение перехода молекулы от вращательных колебаний к вращению; повышение температуры способствует разрушению микросвязи во все большем числе молекул и переход второго порядка наступает при той температуре, при которой завершается разрушение микросвязи во всех молекулах.

В метаноле молекулы представляют твердые диполи; микросвязью служит требование постоянства направления электрического момента каждого диполя. С повышением температуры диполи—один за другим—получают возможность поворачиваться на все больший угол. Переход второго порядка наступает в тот момент, когда способностью поворачиваться на любой угол будут наделены все диполи.

Итак, во всяком теле, в котором повышение температуры приводит к постепенному разрушению микросвязей одного и того же типа, возможен переход второго рода. Переход наступает в том состоянии тела, когда завершается разрушение всех микросвязей рассматриваемого типа.

Исходя из этого, можно, пользуясь законами смещения равновесия, вывести особенности, присущие переходам второго порядка.

16. В однородной системе, химический состав которой неизменен, за параметры могут быть приняты температура, давление и масса:  $t$ ,  $p$ ,  $m$ .

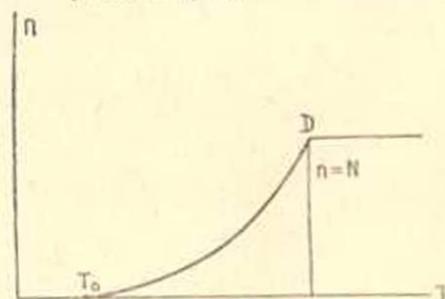
Таким образом, число  $n$  разрушенных микросвязей—функция  $t$  и  $p$ :

$$n = n(t, p).$$

Однако, согласно экспериментальным данным зависимость  $n$  от  $t$  гораздо сильнее, чем зависимость  $n$  от  $p$ ;  $n=0$  в области низких температур от  $0_{\text{абс}}$  до некоторой, характерной для рассматриваемого типа микросвязей, температуры  $T_0$ . От  $T_0$  начиная,  $n$  возрастает все быстрее с изобарным повышением температуры и становится равным числу  $N$  всех микросвязей рассматриваемого типа при некоторой тем-

пературе  $T_D$ . При температурах выше  $T_D$   $n = N = \text{const}$ . График функции  $n = n(t, p = \text{const})$  имеет вид, изображенный на фиг. 6.

Пусть в состоянии  $A$ , фиг. 5, происходят процессы: свободный, изобарный  $\tau$ -процесс  $AB$ , в котором  $dt > 0$  и  $dn > 0$ , и изобарный



Фиг. 6.

$\tau_n$ -процесс  $AC$  с дополнительной связью  $n = \text{const}$ .

Обозначив через  $C_p$  и  $C_{p,n}$  теплоемкости процессов  $AB$  и  $AC$  в точке  $A$ , имеем согласно (12.2) неравенства

$$C_p : C_{p,n} > 1, C_p - C_{p,n} > 0. \quad (16.1)$$

Так как с повышением температуры возрастает производная

$\left(\frac{dn}{dt}\right)_p$ , то при приближении к точке  $D$  разность теплоемкостей  $(C_p - C_{p,n})$  увеличивается и достигает наибольшего значения в  $D$ . Отмечая индексом  $D$  теплоемкости  $C_p$  и  $C_{p,n}$  в точке  $D$ , можем вместо  $C_{p,nD}$  писать  $C_{pN}$  (так как  $n = N$  в  $D$ ) и тогда

$$C_{pD} - C_{pN} > 0. \quad (16.2)$$

Эта разность представляет одну из характерных особенностей переходов второго порядка: скачкообразное падение теплоемкости при переходе через точку  $D$ .

При температурах выше  $T_D$ ,  $n = N = \text{const}$ ,  $C_{pN}$  медленно изменяется с температурой.

17. Заменяем изобарные  $\tau$  и  $\tau_n$ -процессы изотермическими. Тогда по (12.2)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{t,n} : \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_t > 1. \quad (17.1)$$

Введем коэффициенты изотермической сжимаемости

$$\gamma_t = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t \quad \text{и} \quad \gamma_{t,n} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{t,n}$$

туда в процессах  $\tau$  и  $\tau_n$ .

Снова, называя  $D$  ту точку, в которой  $n = N$ , и обозначив

$$\gamma_{t,n,D} \quad \text{через} \quad \gamma_{tN},$$

получим согласно (16.2)

$$\gamma_{t,D} > \gamma_{tN}, \quad \gamma_{t,D} - \gamma_{tN} > 0. \quad (17.2)$$

Эта разность в точке  $D$  оказывается конечной, что также характерно для переходов второго порядка.

Такие скачки, как (16.1) и (17.2), претерпевают—при переходах второго порядка—и другие величины, например, коэффициенты изобарной расширяемости  $\alpha_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial t} \right)_p$ ;

$$\alpha_{p,D} - \alpha_{p,N} \neq 0. \quad (17.3)$$

Эта разность может иметь любой знак, тогда как законы смещения равновесия предписывают, чтобы знаки разностей (16.1) и (17.2) были положительными.

Причина в том, что  $\tau$  и  $\tau_z$ —процессы рассматриваются в координатной системе сопряженных величин  $Y, y$  (в частности  $T, S; (-p), V$ ), а в коэффициент  $\alpha_p$  входят  $V$  и  $t$ , которые не являются сопряженными.

Между разностями (16.1), (17.2) и (17.3), а также между этими разностями и производной  $\left( \frac{\partial t}{\partial p} \right)_n$  существуют зависимости, впервые установленные П. Эренфестом. Формулы Эренфеста не устанавливают знаков разностей  $C_{pD} - C_{pN}$  и  $\gamma_{t,D} - \gamma_{t,N}$ , а только утверждают, что эти знаки одинаковы.

### З а к л ю ч е н и е

1. На основании понятий „термодинамическая связь“, „ $\tau$ -процесс“, „ $\lambda$ -процесс“ выведены:

а) положение [Ж], применимое ко всем материально—изолированным системам, находящимся в устойчивом равновесии, к любой паре обобщенных силы и координаты  $Y, y$ , и являющееся единой формой законов смещения равновесия;

б) положение [Н], аналогичное [Ж], применимое к химическому потенциалу и массе любого компонента произвольной фазы (рассматриваемой как система, не изолированная материально);

в) приведены некоторые общие следствия положений [Ж] и [Н].

2. Неравенство (13.1), связывающее приращения обобщенной силы  $Y$  и неравенство (14.5), связывающее приращение химического потенциала, представляют закон модерации Ле Шателье.

3. Неравенства (13.2) и (14.6), аналогичные (13.1) и (14.5) соответственно, связывают приращения обобщенной координаты и массы какого-нибудь компонента.

Закон, представляемый этими неравенствами, противозлоупотребителен закону модерации.

4. (12.2') и (14.5')—частные случаи (12.2) и (14.5). Поэтому

а) неправильно утверждение М. Лауэ, что (12.2') является наиболее общим выражением принципа Ле Шателье—Брауна;

б) неправильно мысль Эпштейна, что „принцип Ле Шателье—Брауна“ должен распасться по крайней мере на два различных и не свя-

занных друг с другом правила\*: одно из них („сокращенный принцип Ле Шателье-Брауна“) выражается (12.2'), а другое— (12.2).

5. Переходы второго порядка можно рассматривать как последний этап разрушения микросвязей определенного типа. Пользуясь этим, можно установить знаки некоторых из скачков, характерных для этих переходов.

Институт математики и механики  
АН Армянской ССР

Поступила 12 X 1961

### Ս. Ս. Հակոբյան

## ՀԱՎԱՍԱՐԱԿՇՈՒԹՅԱՆ ՏԵՂԱՓՈՒՄԱՆ ՄԻԱՍՆԱԿԱՆ ՕՐԵՆՔԻ ՄԱՍԻՆ

### Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ի Մ

Էկ նատեղլիի «Մոզերացիայի օրենքը», որը արժմ ավելի հալանի է որպես էկ նատեղլի-Բրաունի սկզբունքը, մեկ անգամ չէ, որ դարձել է դիսկուսիայի առարկա: Յախոք, վերջին 20-30 տարիների ընթացքում սկսել է ճանաչում ստանալ այսպես կոչված էկ նատեղլի-Բրաունի համատար սկզբունքը, որն ընդգրկում է երևույթների ավելի նեղ շրջան:

Ներկա հոդվածում արտածված են՝ ա) միանդամալն բնդհանուր դրույթ [Ж], որն իր մեջ պարունակում է հավասարակշռության տեղափոխման բոլոր օրենքները նյութականապես մեկուսացված սիստեմների համար, բ) համանման դրույթ [H], որն արտահայտում է հավասարակշռության տեղափոխման օրենքները նյութականապես չմեկուսացված սիստեմների համար՝ քիմիական պոտենցիալների միջոցով:

Արտածված են [Ж]-ի և [H]-ի մի քանի հետևանքներ, որոնք հարմար են տարրեր դեպքերում:

Հետևանքներից մեկը հանդիսանում է մոզերացիայի օրենքը՝ [Ж]-ն և նրա հետևանքները կիրառված են երկրորդ կարգի անցումների թերմոդինամիկական տեսության նկատմամբ:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. a) *Le Chatelier H.* Compt. rend. **99**, 786, 1884.
- 6) *Le Chatelier H.* Recherches sur les équilibres chimiques, Paris, 1888 (Annales des Mines **13**, 200, 1888).
- ii) *Braun F.* Untersuchungen über die Löslichkeit (Zs. Phys. Chemie **1**, 259, 1887).
2. a) *Эренфест П. Ж. Р. Ф. О.* **41**, 347, 1909.
- 6) *Ehrenfest P.* Zs. phys. Chemie **77**, 227, 1911.
3. *Raveau Ch. J.* Phys. **8**, 572, 1909.
4. *De Dunder Th.* L'Affinité (troisième partie), 41, 1934, Paris, Gauthier—Villars.
5. a) *Epstein P. S.* Textbook of Thermodynamics 375, 1937, New-York, J. Wiley.
- 6) *Энштейн П. С.* Курс термодинамики 389, 1948, Москва, ГТТИ.
6. *Schottky W., Ullch H., Wagner C.* Thermodynamik, 1929, Berlin.