

ными переменными наз. величины, не зависящие от этого разбиения. Термодинамич. параметры любой системы можно представить в виде совокупности термодинамически сопряжённых экстенсивных и интенсивных переменных. Выше были рассмотрены пары  $(S, T)$  и  $(V, P)$ . Ещё одна пара термодинамически сопряжённых переменных возникает при рассмотрении систем с перем. числом частиц:  $(N, \mu)$ , где  $N$  — число частиц, а  $\mu$  — химический потенциал.

$$\mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P} = \left( \frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S,P}$$

Совершая преобразование Лежандра по  $N$ ,  $\mu$  над свободной энергией  $F$ , приходим к термодинамич. потенциалу  $\Omega$ , дифференциал к-рого имеет след. вид:

$$d\Omega = -SdT - Nd\mu - PdV.$$

Термодинамич. потенциал  $\Omega$  непосредственно выражается через давление и объём:  $\Omega = -PV$ . Др. примерами термодинамически сопряжённых пар экстенсивных и интенсивных переменных являются электр. поляризация и электр. поле, магн. момент и магн. поле, электр. заряд и электр. потенциал. Обозначив совокупность всех дополнит. пар термодинамически сопряжённых переменных  $(X_a, Y_a)$ , придём к след. обобщению термодинамич. тождеств (9), (10):

$$dU = TdS - PdV + \sum_a Y_a dX_a, \quad dF = -SdT - PdV + \sum_a Y_a dX_a$$

и т. д.

Обобщённой восприимчивостью наз. матрица

$$\chi_{ab} = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial X_a \partial X_b} \right)_{S,V} = \left( \frac{\partial^2 F}{\partial X_a \partial X_b} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial^2 G}{\partial X_a \partial X_b} \right)_{T,P} = \left( \frac{\partial^2 H}{\partial X_a \partial X_b} \right)_{S,P} \quad (15)$$

для к-рой справедливы соотношения

$$\left( \frac{\partial Y_a}{\partial Y_b} \right)_{X_a} = \chi_{ab} \chi_{bb}^{-1} = - \left( \frac{\partial X_b}{\partial X_a} \right)_{Y_b}, \quad \chi_{aa} - \left( \frac{\partial Y_a}{\partial X_a} \right)_{Y_b} = \chi_{ab}^2 \chi_{bb}^{-1}.$$

Последнее равенство является обобщением соотношений (13), (14).

Из определения (15) следует, что матрица обобщённой восприимчивости  $\chi_{ab}$  симметрична, т. е.  $\partial Y_a / \partial X_b = \partial Y_b / \partial X_a$ . Эти равенства (наряду с аналогичными равенствами  $\partial T / \partial X_a = \partial Y_a / \partial S$  и  $\partial P / \partial X_a = \partial Y_a / \partial V$ ) приводят к нетривиальным эксперим. следствиям.

**Термодинамическое равновесие.** Теория термодинамич. равновесия исследует общие условия равновесия подсистем, а также условия устойчивости термодинамич. равновесия. Исследование этих условий основано на законе возрастания энтропии, вследствие к-рого энтропия замкнутой системы достигает в равновесии своего максимума.

Пусть тело взаимодействует с термостатом (настолько большой системой, что можно пренебречь изменением её интенсивных параметров при взаимодействии с исследуемым телом). Условие максимальности энтропии системы тело + термостат эквивалентно условию минимальности след. величины:

$$R = U - T_0 S + P_0 V - \sum_a Y_{a0} X_a, \quad (16)$$

индекс 0 относится к интенсивным параметрам термостата, величины без индекса относятся к телу. Смысл последнего слагаемого в (16) заключается в том, что из-за взаимодействия с термостатом на тело накладывается внеш. поле.

Условиями экстремума  $R$  относительно вариаций  $(S, V)$  являются равенства

$$T = T_0, \quad P = P_0. \quad (17)$$

Т. о., взаимодействие с термостатом фиксирует абс. темп-ру и давление тела. Аналогично можно показать, что равенства абс. темп-р и давлений являются условиями равновесия (теплого и механич.) любых тел. Условия экстремума  $R$  относительно вариаций  $X_a$  таковы:

$$Y_a = Y_{a0}. \quad (18)$$

При выводе условий равновесия (17), (18) предполагалось, что тело и термостат разделены подвижной стенкой, через к-рую они могут обмениваться теплотой, а также величинами  $X_a$ . Тело можно поместить в адиабатич. и (или) изохорич. условия, фиксирующие энтропию  $S$  и объём  $V$  тела. В этом случае  $S$  и (или)  $V$  являются свободными параметрами. Не следует минимизировать  $R$  также по тем величинам  $X_a$ , к-рыми тело не может обмениваться с термостатом (напр., по числу частиц  $N$ , если невозможен обмен частицами между телом и термостатом). При условиях (17) минимальность  $R$  относительно вариаций  $X_a$  эквивалентна минимальности след. величины:

$$G(T, P, X_a) - \sum_a Y_{a0} X_a. \quad (19)$$

Если внеш. условия фиксируют др. термодинамич. параметры тела, то вместо  $G$  в (19) следует использовать соответств. термодинамич. потенциал, являющийся ф-цией этих фиксированных переменных.

Условие положит. определённости  $R$  относительно малых вариаций  $S$  и  $V$  приводит к неравенствам

$$c_V > 0, \quad \kappa_S > 0. \quad (20)$$

Неравенства (20) выражают условия устойчивости теплового и механич. равновесия. Положительно определёнными являются также величины  $c_P$  и  $\kappa_T$ . Кроме того, из соотношений (13), (14) следует  $c_P > c_V$ ,  $\kappa_T > \kappa_S$ . Условие минимальности  $R$  относительно малых вариаций  $X_a$  эквивалентно условию положит. определённости квадратичной формы

$$\sum_{a,b} \chi_{ab} \delta X_a \delta X_b > 0. \quad (21)$$

В общем случае в число  $\delta X_a$  следует включить  $\delta S$  и  $\delta V$ . Из (21) следует, в частности, что  $\chi_{aa} > 0$ . Эти неравенства можно рассматривать как обобщение условий (20).

Примером может служить условие равновесия многокомпонентной системы относительно нек-рой хим. реакции. Изменение числа частиц компонентов в ходе этой реакции равно  $dN_i = \nu_i dX$ , здесь индекс  $i$  нумерует компоненты, а  $\nu_i$  — численные коэф., фигурирующие в символич. записи хим. реакции. Условие экстремальности величины  $R$  (в к-рой можно положить  $Y_0 = 0$ ) относительно

вариаций  $X$  таково:  $Y = \sum_i \nu_i \mu_i = 0$ , где  $\mu_i$  — хим. потенциалы компонент. Аналогично можно рассмотреть условия фазового равновесия. Так, условием равновесия двух фаз является равенство их хим. потенциалов. Это условие выделяет на плоскости  $(P, T)$  кривую фазового равновесия  $P(T)$ , для к-рой справедливо *Клапейрона — Клаузиуса уравнение*. Граница раздела двух сосуществующих фаз характеризуется *поверхностной энергией*. Вне кривой фазового равновесия стабильной является фаза, обладающая мин. энергией Гиббса  $\Phi$ . При определ. условиях в системе может реализоваться фаза, не обладающая мин. термодинамич. потенциалом, такое состояние системы наз. *метастабильным состоянием*. Для её реализации необходима устойчивость метастабильной фазы относительно малых изменений всех возможных параметров  $X_a$ , т. е. необходимо выполнение условия (21). Последнее нарушается в точке абс. неустойчивости метастабильной фазы.

*Релаксацию* неравновесного состояния системы к равновесному рассматривают в *термодинамике неравновесных процессов*.

Лит.: Фаулдер Р., Гуггенгейм Э., Статистическая термодинамика, пер. с англ., М., 1949; Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Статистическая физика, 3 изд., ч. 1, М., 1976; Зоммерфельд А.,