

## Лекция 4

### Содержание:

Термодинамические процессы (общие представления), II начало для неравновесных процессов, Экстремальные свойства потенциалов, Условия равновесия и устойчивости пространственно однородной системы.

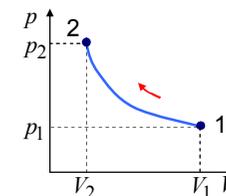
## Термодинамические процессы (общие представления)

Если в термодинамической системе меняется хотя бы один из параметров любого входящего в систему тела, то в системе происходит термодинамический процесс.

Термодинамический процесс - изменение макроскопического состояния термодинамической системы.

Аппарат классической макроскопической термодинамики рассчитан на описание только равновесных или квазистатических процессов, т.е. таких процессов, в которых система проходит ряд бесконечно близких состояний, каждое из которых является равновесным (почти равновесным).

Термодинамические процессы часто изображаются на графиках состояния, где по осям отложены параметры состояния. Точки, на плоскости такого графика, соответствуют определенному состоянию системы, линии на графике соответствуют термодинамическим процессам, переводящим систему из одного состояния в другое.



Например, сжимая газ поршнем в сосуде с адиабатически изолированными стенками, мы совершаем работу  $dW = (dU)_S = -pdV$

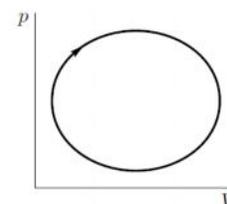
Система переходит из состояния 1 в состояние 2. Каждую точку диаграммы называют фигуративной или изображающей.

### Самые распространенные тепловые процессы:

**Адиабатный процесс** — происходящий без теплообмена с окружающей средой;  
**Изохорный процесс** — происходящий при постоянном объеме;  
**Изобарный процесс** — происходящий при постоянном давлении;  
**Изотермический процесс** — происходящий при постоянной температуре;  
**Изознтропный процесс** — происходящий при постоянной энтропии;  
**Изоэнтальпийный процесс** — происходящий при постоянной энтальпии;  
**Политропный процесс** — происходящий при постоянной теплоёмкости

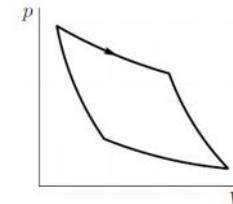
С “механической” точки зрения, наиболее элементарными являются адиабатный и изотермический процесс. При адиабатном процессе нам вообще не нужен термостат, а все воздействие на систему сводится к изменению объема. При изотермическом процессе термостат нужен, но только один. В то же время для проведения изохорного или изобарного процесса нужен целый набор термостатов с различными температурами.

Особую роль в термодинамике играют **циклические процессы** или просто циклы. Квазистатический процесс называется циклическим, если начальное и конечное состояния системы совпадают. Особая роль циклов связана с тем, что их можно повторять вновь и вновь. Фактически все тепловые машины (двигатели, холодильники и т. п.) используют циклические процессы



**Циклический процесс**

Простейшим с “механической” точки зрения циклом является цикл, состоящий из двух изотерм и двух адиабат. Этот цикл называется **циклом Карно**.



**Цикл Карно**

В контексте этого цикла термостат с большей температурой  $\theta_1$  принято называть нагревателем, а термостат с меньшей температурой  $\theta_2$  — холодильником. Саму же термодинамическую систему, с которой проводят процесс, принято называть рабочим телом. Если цикл Карно используется для превращения тепла в работу, то при каждом проходе цикла рабочее тело получает некоторое количество тепла  $Q_1$  от нагревателя и отдает некоторое количество тепла  $|Q_2|$  холодильнику (количество тепла  $Q_2$  рабочее тело отдает, поэтому  $Q_2 < 0$ ). Поскольку начальное и конечное состояния рабочего тела совпадают, совпадают и их внутренние энергии. Тогда работа за цикл

$$W = Q_1 + Q_2 = Q_1 - |Q_2|$$

Естественным образом определяется коэффициент полезного действия (КПД) цикла Карно

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1}$$

**Обобщить определение КПД на произвольные циклы не так просто.**

Изменение состояния системы может происходить при различных условиях. Различают равновесные (квазистатические) и неравновесные процессы. Процесс, рассматриваемый как непрерывный ряд равновесных состояний системы, называется **равновесным процессом**. При равновесном процессе все параметры системы меняются бесконечно медленно, так что система все время находится в состоянии равновесия.

Чтобы термодинамический процесс осуществлялся квазистатически (равновесно), **необходимо выполнение следующих условий:**

1. Бесконечно малая разность действующих и противодействующих сил (например, давление в системе на бесконечно малую величину отличается от внешнего давления).

2. Бесконечно медленное течение процесса.

3. Совершение максимальной работы (при неравновесном процессе работа всегда меньше, чем при равновесном и может быть равной нулю – например, расширение идеального газа в вакуум).

4. Изменение внешней силы на бесконечно малую величину меняет направление процесса на обратный.

5. Абсолютные значения работ прямого и обратного процессов одинаковы, а их пути совпадают.

Процесс перехода системы из неравновесного состояния в равновесное называется **релаксацией**, а продолжительность этого процесса – **временем релаксации**. У различных процессов время релаксации неодинаково: от  $10^{-7}$  секунды для установления равновесного давления в газе до нескольких лет при выравнивании концентраций в твердых сплавах.

### Примеры необратимых процессов:

1. **Процесс теплопередачи** при конечной разности температур необратим. Обратимый процесс (как равновесный) начинается с состояния равновесия. Наличие разности температур указывает на неравновесность (нестатичность) процесса.

2. **Расширение газа в вакуум** необратимо, поскольку при таком расширении не совершается работа, а сжать газ так, чтобы не совершить работы, невозможно.

3. **Процесс диффузии** газов необратим. Если в сосуде с двумя различными газами, разделенными перегородкой, убрать перегородку, то каждый газ будет диффундировать в другой. Для разделения газов каждый из них нужно сжимать. Чтобы они не нагревались, необходимо отнять у них теплоту и превратить в работу, что невозможно без изменения в окружающей среде (второй закон термодинамики)

Реальные процессы протекают при нарушении равновесия между системой и окружающей средой. При этом возникают потоки энергии и или вещества внутри системы, нарушая в ней равновесие. Поэтому **реальные процессы**, протекающие с нарушением равновесного состояния системы, **являются неравновесными**.

В классической (феноменологической) термодинамике изучаются только равновесные процессы. Выводы, полученные термодинамикой для равновесных процессов, играют в ней роль своего рода предельных теорем. Физически **бесконечно медленным** или **квазистатическим** (равновесным) изменением какого-либо параметра «z» называют такое его изменение со временем  $t$ , когда скорость изменения  $dz/dt$  значительно меньше средней скорости изменения этого параметра при релаксации.

Кроме понятий равновесных (квазистатических) и неравновесных процессов в термодинамике все процессы делят на **обратимые и необратимые**. **Обратимый термодинамический процесс** – процесс перехода ТС из одного состояния в другое, который может протекать как в прямом, так и в обратном направлении через те же промежуточные состояния без каких бы то ни было изменений в окружающей среде.

Если же процесс перехода системы из одного состояния в другое нельзя осуществить в прямом и обратном направлениях без изменения в окружающей среде, то его называют **необратимым процессом**.

Очевидно, что равновесный процесс всегда обратим, а обратимый процесс всегда протекает равновесным путем.

## II начало для неравновесных процессов

Итак, если процесс происходит с нарушением равновесия, то его называют неравновесным.

**Ко второму началу** по сложившейся исторической традиции относят и утверждение, касающееся неравновесных процессов: для всякого неквзистатического процесса, происходящего в термодинамической системе,

$$dS > \frac{\delta Q'}{\theta} \quad (1)$$

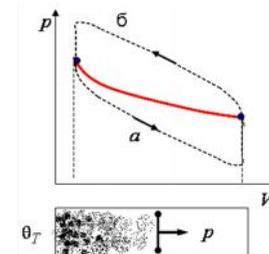
$\delta Q'$  - количество поглощенного системой тепла при неравновесном переходе из одного состояния в близлежащее другое, такое, что

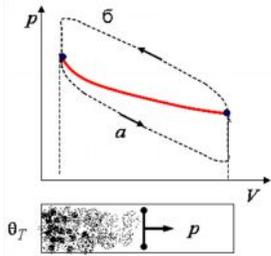
$$dS = S_2 - S_1$$

Это утверждение есть обобщение **принципа максимальной работы** и **принципа максимального поглощения тепла**, которые формулируются на основе эмпирических соображений.

Рассмотрим наглядный физический пример – расширение газа, находящегося в цилиндре с подвижным поршнем и помещенного в термостат с температурой  $\theta_T$

Изображение линии термодинамического процесса на плоскости  $Vp$  называется  $Vp$ -диаграммой или **рабочей диаграммой процесса**





При квазистатическом расширении в газе всюду поддерживается одна и та же температура  $\theta_T$  и во всех его точка – одно и то же давление, включая давление на поршень,  $p=p'$ .

уравнение состояния газа считается заданным  $p = p(\theta, V, N)$

Работа, совершаемая газом при его квазистатическом расширении, есть

$$\Delta W = \int_{V_1}^{V_2} p'(V) dV = \int_{V_1}^{V_2} p(\theta, V, N) dV$$

Если же поршень отодвигается неквазистатично, т.е. так быстро, что выравнивания термодинамических параметров не происходит, давление на поршень в некотором его промежуточном положении оказывается меньшей величины  $p(\theta, V, N)$  за счет образования вблизи быстро отодвигающегося поршня своеобразной зоны разрежения

$$p'_{\text{exp}}(V) \leq p(\theta, V, N)$$

Следовательно, совершенная газом работа  $\Delta W'$  при таком расширении также оказывается меньше работы  $\Delta W$

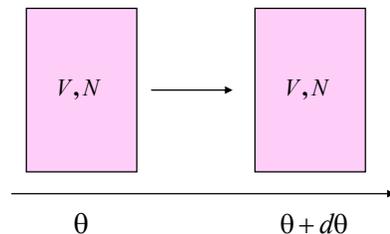
$$\Delta W' \leq \Delta W \quad (2)$$

Аналогичное утверждение можно сделать и по отношению к количеству тепла. Рассмотрим простой пример. Представим процесс квазистатического нагревания системы как бесконечно медленный сдвиг системы вдоль источника тепла («термостата»), температура которого растет слева направо

Если это скольжение по термостату происходит с конечной скоростью, то область, в которой температура системы сравнивается с температурой находящегося под ней участка термостата, составит только часть системы, поэтому тепло  $\delta Q'$ , сообщенное системе, будет меньше того количества тепла  $\delta Q$ , которое потребовалось бы для ее полного прогревания от температуры  $\theta_1$  до температуры  $\theta_2 = \theta_1 + d\theta$ , т.е.

$$\delta Q' \leq \delta Q \quad (3)$$

Утверждение, составляющее неравенство (3), есть своеобразный **принцип максимального поглощения тепла**. Как и принцип максимальной работы, он является феноменологическим, т.е. обобщающим повседневный опыт. Оба эти утверждения составляют вторую часть второго начала термодинамики



При нестатическом сжатии у поршня образуется зона повышенного давления и

$$p'_{\text{pres}}(V) \geq p(\theta, V, N)$$

Внешняя работа, произведенная над системой, оказывается большей, чем при квазистатическом сжатии

$$\Delta W'_{\text{ext}} \geq -\Delta W$$

Учитывая, что  $\Delta W'_{\text{ext}} = -\Delta W'$ , вновь приходим к неравенству

$$\Delta W' \leq \Delta W \quad (2)$$

Аналогичное качественное физическое рассмотрение можно провести для оценки реально совершаемой системой работы, связанной с изменением произвольных параметров

### Принцип максимальной работы:

при переходе термодинамической системы из состояния 1 в близлежащее состояние 2 она может совершить максимально возможную работу только в том случае, если этот переход является квазистатическим:

$$\delta W' \leq \delta W$$

Этот принцип является феноменологическим, это не вывод термодинамической теории, а, по существу, обобщение большого числа опытных данных и наблюдений за поведением термодинамических систем.

Помимо квазистатических процессов, происходящих с термодинамическими системами в целом, **в ряде приложений** рассматриваются такие неравновесные термодинамические системы, свойства которых можно характеризовать **локальными значениями** температуры, давления, плотности и т.д. Это, например, относится к описанию процессов переноса методами макроскопической теории и явлений, укладывающихся в схему механики сплошной среды.

Принцип максимальной работы и принцип максимального поглощения тепла **имеют место для любых неравновесных процессов**.

### Важные следствия:

1. С учетом (1) все термодинамические соотношения равновесной теории для неравновесных процессов приобретают характер оценок. Например, в случае  $N = \text{const}$ :

$$\delta Q = \theta dS \geq \delta Q' = dU + \delta W'$$

2. Второе начало термодинамики определяет не только направление течения реального процесса. Оно позволяет исследовать и целый ряд свойств равновесных систем как экстремальных. В частности, в изолированной системе, когда система не получает тепла и не производит работы, неравновесные процессы происходят так, что энтропия системы увеличивается

$$dS > 0$$

**Это неравенство и определяет направление неравновесного процесса**

Равновесное же состояние будет соответствовать максимальному значению энтропии при фиксированных значениях параметров термодинамических параметров системы  $(U, V, Z, N)$  (система с изолированными стенками). С математической точки зрения это условие (максимум по отношению к виртуальным изменениям параметров системы, не связанных с нарушением условий  $\delta Q = 0, \delta W = 0$ ) означает два условия: первое (**условие экстремума** – равенство) определит нам само состояние термодинамического равновесия, второе (**условие максимума** - неравенство) определит критерий его устойчивости:

$$dS = 0, \quad d^2S < 0$$

3. Говоря о неравновесных системах, мы по-прежнему пользовались понятиями  $S, U, \theta$  и т.д. Мы ограничиваемся рассмотрением только таких состояний системы и происходящих в ней процессов, описание которых можно осуществить с помощью локальных термодинамических характеристик неаддитивного типа: система как бы разбивается на макроскопические части, о каждой из которых можно говорить как о термодинамической системе с локальными характеристиками не только неаддитивного типа  $\theta(\mathbf{r}), p(\mathbf{r})$  и т.д., но и удельными величинами

$$n(\mathbf{r}) = 1/v(\mathbf{r}), \quad u(\mathbf{r}), \quad s(\mathbf{r}), \dots$$

### Экстремальные свойства потенциалов

Итак, рассмотрим макроскопическое бесконечно малое изменение термодинамического состояния (перехода), такое, что значения параметров в этих состояниях отличаются на бесконечно малую величину:

$$U \rightarrow U + dU, \quad S \rightarrow S + dS, \quad \theta \rightarrow \theta + d\theta, \quad V \rightarrow V + dV, \quad N \rightarrow N + dN$$

Для квазистатического перехода имеем равенство

$$\theta dS = \delta Q = dU + p dV + B dZ - \mu dN$$

Для неквазистатического перехода мы установили два неравенства (2) и (3). По аналогии с выражением для квазистатической работы запишем

$$\delta W' = p' dV$$

Вводя аналогичные по смыслу величины  $V'$  и  $\mu'$ , в соответствии со второй частью II начала имеем неравенство

$$\theta dS > \delta Q' = dU + p' dV + B' dZ - \mu' dN \quad (5)$$

Это неравенство влечет важные следствия, которые и выражают экстремальные свойства потенциалов.

Аддитивные величины для всей системы:

$$N = \sum_k N_k = \int \frac{1}{v(\mathbf{r})} d\mathbf{r}, \quad U = \sum_k U_k = \int u(\mathbf{r}) \frac{1}{v(\mathbf{r})} d\mathbf{r}, \quad S = \sum_k S_k = \int s(\mathbf{r}) \frac{1}{v(\mathbf{r})} d\mathbf{r}$$

Тем самым допускается переход к методам механики сплошной среды (к этому вопросу мы еще вернемся). Число параметров для такого описания (оп существу макроскопического) системы при достижении ею **с течением времени** состояния термодинамического равновесия сокращается до минимума, так как исчезает зависимость от координаты. Остаются только те параметры, которые соответствуют равновесному состоянию.

**Второе начало термодинамики имеет отношение только к термодинамическим системам и является обобщением повседневного опыта**

a) **Адиабатически изолированная система:**  $dU = 0, dV = 0, dZ = 0, dN = 0$

Тогда для нестатических процессов в этой системе из (5) следует

$$(dS)_{U, V, Z, N} > 0$$

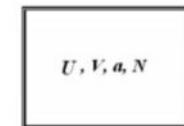
Т.е., если зафиксировать  $U, V, Z$  и  $N$ , т.е. поместить систему в адиабатически изолирующий ящик, то ее энтропия с течением времени будет возрастать до тех пор, пока в системе не наступит состояние равновесия, когда

$$S_{\max} = S_{eq}(U, V, Z, N)$$

Имеем необходимое условие экстремума  $(\delta S)_{U, V, Z, N} = 0$

и условие максимума в точке экстремума  $(\delta^2 S)_{U, V, Z, N} < 0$

**Вариации производятся по тем параметрам системы**, которые при указанных фиксированных условиях могут принимать неравновесные значения. Это могут быть плотность частиц и температура в отдельных частях системы, количества веществ в разных фазах, химический состав реагирующей смеси и т.д. Допустимы искусственные мысленные перегородки, отличные от адиабатических. Выбор внутренних параметров, по которым производится варьирование, достаточно произволен и может быть сделан по-разному в зависимости от поставленной конкретной задачи, целесообразности и вкусов исследователя.



$\alpha$  **Адиабатически изолированная система**

б) **Рассмотрим систему в термостате:**

$$d\theta = 0, dV = 0, dZ = 0, dN = 0$$

Вследствие отсутствия различных видов работ из (5)

$$\theta dS > \delta Q' = dU + p'dV + B'dZ - \mu'dN \quad (5)$$

имеем  $[\theta dS > dU]_{\theta, V, Z, N}$

Вспомянув определение свободной энергии  $F = U - \theta S$ , получим

$$[\theta dS - dU + Sd\theta - Sd\theta > 0]_{\theta, V, Z, N}$$

или

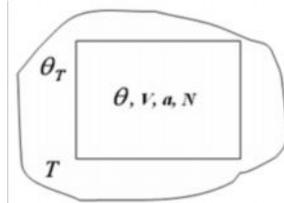
$$(dF)_{\theta, V, Z, N} = [dU - S\theta]_{\theta, V, Z, N} < 0$$

Т.е. течение неравновесных процессов в системе, помещенной в термостат, сопровождается уменьшением ее свободной энергии, равновесное значение которой соответствует ее минимальному значению (при заданных фиксированных значениях  $\theta, V, Z, N$ )

$$F(\theta, V, Z, N) = F_{\min},$$

определяемому условиями

$$(\delta F)_{U, V, Z, N} = 0, \quad (\delta^2 F)_{U, V, Z, N} > 0 \quad (6)$$



б Система в термостате

в) **Рассмотрим систему, выделенную воображаемыми стенками:**

$$d\theta = 0, \quad dV = 0, \quad dZ = 0, \quad d\mu = 0$$

Последнее условие означает постоянство химического потенциала. Из (5)

$$\theta dS > \delta Q' = dU + p'dV + B'dZ - \mu'dN \quad (5)$$

имеем

$$[\theta dS > dU - \mu'dN]_{\theta, V, Z, \mu}$$

Здесь нам потребуется большой термодинамический потенциал

$$U - \theta S - \mu N = F - \mu N = \Omega$$

Находим:

$$d[U - \theta S - \mu N]_{\theta, V, Z, \mu} = (d\Omega)_{\theta, V, Z, \mu} < 0$$



в Система, выделенная воображаемыми стенками

т.е. неравновесные процессы, развивающиеся в системе, ограниченной воображаемыми стенками (при фиксированных  $\theta, V, Z$  и  $\mu$ ) развиваются в сторону, связанную с уменьшением  $\Omega$ . Равновесное состояние определяется условиями

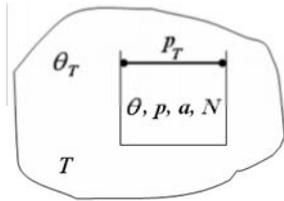
$$\Omega(\theta, V, Z, \mu) = \Omega_{\min}$$

(7)

$$(\delta\Omega)_{\theta, V, Z, \mu} = 0, \quad (\delta^2\Omega)_{\theta, V, Z, \mu} > 0$$

г) **Рассмотрим систему под поршнем:**

$$d\theta = 0, dp = 0, dZ = 0, dN = 0$$



г Система под поршнем

В этом случае из (5)

$$\theta dS > \delta Q' = dU + p'dV + B'dZ - \mu'dN \quad (5)$$

следует  $[\theta dS > dU + p'dV]_{\theta, p, Z, N}$

В этих условиях

$$[d(U - \theta S + pV)]_{\theta, p, Z, N} = (dG)_{\theta, p, Z, N} < 0$$

и равновесное состояние наступает при достижении термодинамическим потенциалом Гиббса своего минимального значения

$$G(\theta, p, Z, N) = G_{\min}, \quad (\delta G)_{\theta, p, Z, N} = 0, \quad (\delta^2 G)_{\theta, p, Z, N} > 0 \quad (8)$$

Примеры можно продолжить. Вытекающая из проведенного рассмотрения общая закономерность заключается в том, что при достижении системой состояния термодинамического равновесия именно тот термодинамический потенциал обладает экстремальными свойствами, который является характеристической функцией относительно переменных, которые были условно зафиксированы как параметры конечного равновесного состояния.

Свойства экстремальности термодинамических потенциалов оказываются весьма полезными с практической точки зрения:

Во-первых, **условие экстремума определяет само состояние равновесной термодинамической системы.** Эта проблема особенно интересна в случае многокомпонентных и многофазных систем. Условие же минимума (или максимума – для энтропии) определяют критерии устойчивости этих равновесных состояний по отношению к самопроизвольным или искусственно создаваемым возмущениям, не связанным с нарушением условий фиксации параметров

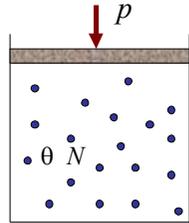
Во-вторых, наличие у потенциалов экстремальных свойств позволяет разрабатывать для расчета или оценки их равновесных величин **вариационные методы**, аналогичные по идее известной вариационной процедуре в механике, основывающейся на принципе минимума энергии системы. В нашем случае свойством экстремальности энергия обладает только при фиксации параметров  $S, V, Z, N$

Рассмотрим некоторые примеры применения свойства экстремальности термодинамических потенциалов.

## Условия равновесия и устойчивости пространственно однородной системы

Рассмотрим систему типа газа (т.е.  $Z=0$ ), которую поместим в цилиндр под поршнем, т.е. зафиксируем переменные. Рассмотрим **условия равновесия и устойчивости по отношению к двум типам воздействия** – по отношению к изменению объема и по отношению к нагреванию.

а) **Устойчивость системы по отношению к механическому воздействию на нее**, т.е. по отношению к смещению поршня.



В качестве внутреннего параметра, по величине которого будет производиться варьирование, в данном случае проще всего выбрать весь объем  $V$  (не нарушая пространственной однородности системы).

Характеристическим будет потенциал Гиббса:  $G = pV + F(\theta, V, N)$

Необходимое условие экстремума есть

$$(\delta G)_{\theta, p, N} = \delta(pV + F(\theta, V, N))_{\theta, p, N} = \left( p + \frac{\partial F(\theta, V, N)}{\partial V} \right) (\delta V)_{\theta, p, N} = 0$$

б) **Исследуем устойчивость термодинамической системы по отношению к тепловому воздействию**. Тепловое воздействие связано с величиной  $\delta Q_{ext} = -\theta dS$

Следовательно, естественно в качестве вариационного параметра рассматривать энтропию. В этом случае нам необязательно оставлять поршень подвижным. Зафиксируем его и рассмотрим термодинамическую систему с фиксированными параметрами  $\theta, V, Z, N$

В этом случае система не производит работы, возмущающим является источник тепла, поэтому в качестве основного потенциала выбираем свободную энергию Гельмгольца

$$F = -\theta S + U(S, V, N)$$

Варьируем:

$$(\delta F)_{\theta, V, N} = \delta(-\theta S + U(S, V, N))_{\theta, V, N} = \left( -\theta + \frac{\partial U}{\partial S} \right) (\delta S)_{\theta, V, N}$$

Условие равновесия  $(\delta F)_{\theta, V, N} = 0$  дает известное нам соотношение

$$\theta = \frac{\partial U(S, V, N)}{\partial S}, \quad S = S(\theta, V, N), \quad (12)$$

которое в данном случае является уравнением для равновесного значения энтропии.

откуда следует известное соотношение для производной свободной энергии по объему

$$p = - \frac{\partial F(\theta, V, N)}{\partial V} \quad (9)$$

которое при заданном значении давления уже является уравнением для определения равновесного значения объема  $V = V(\theta, p, N)$

$$\frac{\partial F(\theta, V, N)}{\partial V} = -p$$

(Нужно найти такое значение объема, при котором частная производная энергии Гельмгольца была бы равна заданному внешнему давлению)

Т.е., мы автоматически получили, что связь параметров при наступлении равновесия определяется с помощью соотношения, выражающего уравнение состояния  $V = V(\theta, p, N)$

Условие устойчивости этого равновесного состояния есть  $(\delta^2 G)_{\theta, p, N} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F(\theta, V, N)}{\partial V^2} (\delta V)_{\theta, p, N}^2 > 0$  (10)

В него мы должны подставить результат (9), соответствующий условию равновесия. Найдем

$$\frac{\partial^2 F(\theta, V, N)}{\partial V^2} = \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{\theta, N} < 0 \quad (11)$$

Это условие, совершенно естественное с точки зрения механической интерпретации (газ уподобляется упругой пружине), налагает определенные ограничения на уравнение состояния, структура которого в ряде исследований выбирается из общих соображений.

Положительность второй вариации свободной энергии

$$(\delta^2 F)_{\theta, V, N} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U(S, V, N)}{\partial S^2} (\delta S)_{\theta, V, N}^2 > 0 \quad (12)$$

при выполнении условия равновесия дает

$$\frac{\partial^2 U(S, V, N)}{\partial S^2} = \left( \frac{\partial \theta}{\partial S} \right)_{V, N} = \frac{\theta}{C_{V, N}} > 0$$

откуда следует

$$C_{V, N}(\theta, V, N) > 0 \quad (13)$$

Это и есть искомое условие устойчивости по отношению к тепловому воздействию, выражающее физическое требование к калорическому уравнению состояния.

**Аналогично** проводятся исследования устойчивости к термическому воздействию **для системы, находящейся в условиях постоянного давления:**

$$(\delta G)_{\theta, p, N} = \delta(-\theta S + H(S, p, N))_{\theta, p, N} = \left( -\theta + \frac{\partial H}{\partial S} \right) (\delta S)_{\theta, p, N} = 0;$$

$$\theta = \frac{\partial H(S, p, N)}{\partial S}, \quad S = S(\theta, p, N);$$

$$(\delta^2 G)_{\theta, p, N} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 H(S, p, N)}{\partial S^2} (\delta S)_{\theta, p, N}^2 > 0; \quad \frac{\partial^2 H(S, p, N)}{\partial S^2} = \left( \frac{\partial \theta}{\partial S} \right)_{p, N} = \frac{\theta}{C_{p, N}} > 0$$

$$C_{p, N}(\theta, p, N) > 0 \quad (14)$$