

УДК 533.6.011

В. П. Замураев, А. П. Калинина

Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия

Институт теоретической и прикладной механики
им. С. А. Христиановича СО РАН
ул. Институтская, 4/1, Новосибирск, 630090, Россия

E-mail: zamuraev@itam.nsc.ru

ОБ УСЛОВИЯХ РАВНОВЕСИЯ И УСТОЙЧИВОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Дано ясное изложение вопроса о равновесии и устойчивости термодинамических систем. В этих рамках получен ряд важных термодинамических неравенств, условие фазового равновесия. Рассмотрены критические явления.

Ключевые слова: основное неравенство термодинамики, равновесие и устойчивость термодинамических систем, критические явления.

Введение

Основное уравнение термодинамики для квазистатических (равновесных) процессов позволяет ввести ряд термодинамических потенциалов, с помощью которых можно исследовать поведение термодинамических систем при этих процессах. Основное неравенство термодинамики для неравновесных процессов дает возможность с помощью термодинамических потенциалов установить общие условия термодинамического равновесия и устойчивости различных систем. Эта тема изучена трудами многих ученых. Она изложена в учебных пособиях (см., например, [1–4]). Однако ее усвоение вызывает определенные затруднения, и существует необходимость ее ясного изложения. Этому посвящена данная работа.

Неравновесные состояния Виртуальные изменения

Теория термодинамического равновесия была развита Гиббсом путем обобщения и

распространения на термодинамические системы принципа виртуальных перемещений, применяемого в механике.

Согласно второму постулату термодинамики, при равновесии все внутренние параметры системы определяются ее внешними параметрами и температурой. Последние являются независимыми переменными. Неравновесные состояния характеризуются значительно большим числом независимых параметров. Часто систему можно разбить на некоторое (большое) число подсистем, каждая из которых находится в состоянии, близком к равновесному, и характеризуется своими температурой и внешними параметрами. В целом же система неравновесная. Однако такие ее параметры, как внутренняя энергия, энтропия и др., будучи аддитивными величинами, вполне определимы. Так, энтропия полной системы равна сумме значений энтропии отдельных подсистем. То же самое имеет место и для внутренней энергии, и для других термодинамических потенциалов. Все они зависят от параметров каждой подсистемы. В результате число не-

зависимых переменных полной системы приблизительно пропорционально числу подсистем.

При таком подходе к изучению системы (путем разбиения ее на квазиравновесные подсистемы) не учитывается вклад энергии взаимодействия подсистем между собой в полную внутреннюю энергию системы и вообще пренебрегается прямой зависимостью внутренних параметров системы от переменных, связанных с взаимодействием подсистем. При увеличении неоднородности состояния системы учет этой зависимости становится необходимостью. Но при этом резко возрастает число независимых переменных, и задача усложняется. Указанный подход справедлив для сравнительно небольших отклонений от равновесия. Начиная с некоторой степени неоднородности системы его применение становится неправомерным.

Ниже рассматриваются только малые отклонения от равновесия. Это позволяет провести разложение внутренних параметров системы по малым изменениям независимых переменных. В пределе бесконечно малых отклонений можно ограничиться линейным приближением. При этом считается, что в неравновесных состояниях объем, давление и температура тоже имеют определенные значения для системы (в сильно неравновесных состояниях они не определяются). Однако при выходе системы из равновесия изменение ее внутренних параметров, в том числе термодинамических потенциалов, уже не определяется заданием изменения только внешних параметров и температуры системы. А учет громадного числа дополнительных независимых переменных затруднен. Но если иметь в виду теорию устойчивости равновесия, то этого делать и не нужно. Можно ограничиться неравенствами, вытекающими из второго начала термодинамики. Говорить же в таком случае следует не о реальных отклонениях параметров системы от равновесных значений, а о возможных, или виртуальных, отклонениях.

Экстремальные свойства термодинамических потенциалов

Основное термодинамическое неравенство (математическое выражение 2-го закона термодинамики) в дифференциальной фор-

ме для сжимаемых жидкостей и газов имеет вид

$$dU \leq TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i.$$

Аналогичные неравенства можно написать для других термодинамических потенциалов:

$$dH \leq TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i,$$

$$dF \leq -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dN_i,$$

$$dG \leq -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i.$$

Здесь U , H , F и G – внутренняя энергия, энтальпия, свободная энергия и потенциал Гиббса соответственно; S – энтропия системы; T , V и p – соответствующие температура, давление и объем; N_i – число частиц i -го сорта; μ_i – химический потенциал в расчете на частицу.

Следует обратить внимание на следующее обстоятельство. В этих неравенствах содержится предположение, что температура и давление системы однородны и равны соответствующим значениям термостата. Это предположение, а также рассмотрение инфинитезимального (бесконечно малого) процесса входят составной частью в понятие равновесного процесса. Строгие же неравенства относятся к неравновесным процессам. Противоречие устраняется, если рассматривать малые отклонения от равновесия как виртуальные (возможные) изменения. В теории устойчивости для них вводится специальное обозначение: для величины Y – это δY . Далее будет применяться это обозначение.

Приведенные неравенства указывают направление изменений в системе и позволяют установить условия равновесия. Ниже приведена таблица ограничений, накладываемых на систему, направлений изменения и условий равновесия.

В случае изолированной системы подвод теплоты Q и работа внешних сил A' отсутствуют ($Q = A' = 0$), масса системы остается постоянной, т. е. энергия переноса массы равна нулю $W = 0$ (соответствующее слабое появляется, например, при фазовых переходах, химических реакциях). Из первого начала термодинамики

$$\Delta U = Q + A' + W$$

следует, что внутренняя энергия такой системы сохраняется ($\Delta U = 0$). В этом случае приведенное выше основное неравенство

Ограничение на систему	Направление изменений	Условие равновесия
1. Адиабатически изолированная система ($Q = W = 0$):	$\Delta S \geq 0$	$S = \max$
а) изолированная система ($A' = 0$)	$\Delta S \geq 0$	$S = \max$
2. Постоянная энтропия ($\Delta S = 0$):	$\Delta U \leq A' + W$	
а) закрытая система, постоянный объем ($W = A' = 0$);	$\Delta U \leq 0$	$U = \min$
б) закрытая система, давление постоянное ($W = 0, p = \text{const}$)	$\Delta H \leq 0$	$H = \min$
3. Закрытая система в термостате с постоянной температурой ($W = 0, T = \text{const}$):	$\Delta F \leq A'$	
а) постоянный объем ($V = \text{const}$);	$\Delta F \leq 0$	$F = \min$
б) давление постоянное ($p = \text{const}$)	$\Delta G \leq 0$	$G = \min$

для неравновесных процессов дает $\delta S > 0$, т. е. энтропия изолированной системы при неравновесных процессах возрастает. Когда эти процессы прекращаются и наступает устойчивое равновесие, энтропия системы достигает максимального значения.

Таким образом, условием устойчивости равновесия изолированной системы является максимум ее энтропии. Любое отклонение от этого состояния ведет к уменьшению энтропии. Условие ее максимума можно записать в виде

$$\delta S = 0, \delta^2 S < 0.$$

Равенство нулю первой вариации является необходимым условием экстремума (не обязательно максимума). Отрицательное значение второй вариации – достаточное условие максимума. Если $\delta S = 0$ и $\delta^2 S > 0$, то состояние системы будет равновесным, но совершенно неустойчивым. В таком состоянии флуктуации выведут систему из равновесия, в ней возникнут неравновесные процессы, в результате чего система перейдет в новое равновесное состояние, уже с максимальной энтропией. Этот вывод о максимуме энтропии остается в силе и для адиабатически изолированной системы (внутренняя энергия такой системы изменяется за счет работы).

Общие критерии термодинамической устойчивости

При рассмотрении условий равновесия можно исходить из интегральной формы второго начала термодинамики

$$S_2 - S_1 \geq \int \delta Q / T_e.$$

Индекс e у температуры указывает, что это температура окружающей среды, а не системы (в случае обратимого цикла обе тем-

пературы при тепловом контакте равны, и индекс e можно опустить). Знак равенства имеет место для обратимого циклического процесса, неравенства – для необратимого процесса.

Пусть закрытая система помещена в термостат с постоянной температурой T_e . Тогда неравенство принимает вид

$$S_2 - S_1 \geq Q / T_e.$$

Из первого начала термодинамики для закрытых систем

$$Q = U_2 - U_1 - A'$$

(здесь A' – работа внешних сил), так что

$$S_2 - S_1 \geq (U_2 - U_1 - A') / T_e.$$

Рассматриваются два случая. Первый, когда объем системы постоянный ($V = \text{const}$), работа внешних сил отсутствует ($A' = 0$). Тогда данное неравенство принимает вид

$$U_2 - T_e S_2 \leq U_1 - T_e S_1.$$

Если ввести функцию $Y = U - T_e S$, то это неравенство можно переписать следующим образом:

$$Y_2 \leq Y_1.$$

Итак, неравновесные процессы в системе идут с уменьшением функции Y и прекращаются по достижении этой функцией минимума. На рис. 1 в пространстве переменных S, V, Y сплошная кривая в плоскости $V = \text{const}$ дает равновесные состояния, определяемые функцией Y ; пунктиром изображен переход из начального 1 в конечное состояние 2.

Условия устойчивого равновесия системы в конечном состоянии будут

$$\delta Y = 0 \text{ и } \delta^2 Y > 0.$$

Если в качестве независимых переменных выбрать энтропию и объем (на рис. 1 функция Y изображена в этих переменных, они – естественные переменные для внутренней энергии), то

$$\delta Y = \delta U - T_e \delta S = ((\partial U / \partial S)_V - T_e) \delta S + (\partial U / \partial V)_S \delta V.$$

Но $\delta V = 0$, а $(\partial U / \partial S)_V = T$, поэтому

$$\delta Y = (T - T_e) \delta S = 0,$$

и так как вариация δS отлична от нуля (она задается), то условие устойчивого равновесия системы $\delta Y = 0$ и $\delta^2 Y > 0$ приводит к равенству $T = T_e$.

Если отклонение от равновесного состояния мало, то функция Y совпадает со свободной энергией и минимум первой из них означает минимум и второй. Это согласуется с приведенной выше таблицей.

Вторая вариация функции Y равна

$$\delta^2 Y = (\partial^2 Y / \partial S^2)_V \delta S^2 = (\partial^2 U / \partial S^2)_V \delta S^2 = (\partial T / \partial S)_V \delta S^2.$$

В силу условия минимума Y имеем

$$\delta^2 Y = (\partial T / \partial S)_V \delta S^2 > 0,$$

откуда

$$(\partial T / \partial S)_V > 0, \text{ или } c_V > 0.$$

Это важное следствие теории устойчивости термодинамических систем.

Во втором случае пусть поддерживается постоянным давление термостата p_e . Тогда работа над системой равна

$$A' = p_e(V_1 - V_2),$$

и основное термодинамическое неравенство принимает вид

$$U_2 - T_e S_2 + p_e V_2 \leq U_1 - T_e S_1 + p_e V_1$$

или, если ввести функцию

$$Z = U - T_e S + p_e V,$$

имеем $Z_2 \leq Z_1$.

Таким образом, все самопроизвольные процессы в системе могут идти только в сторону уменьшения функции Z . Поверхность $Z(S, V)$ в окрестности конечного равновесного состояния имеет форму параболоида (рис. 2, пунктиром показан неравновесный переход из начального 1 в конечное состояние 2). Функция Z в конечном равновесном состоянии имеет минимум. Условиями устойчивости равновесия будут соотношения

$$\delta Z = 0 \text{ и } \delta^2 Z > 0.$$

Пусть теперь состояние системы претерпевает виртуальное смещение, определяемое величинами δS и δV (по-прежнему S и V – независимые переменные). В таком случае

$$\delta Z = \delta U(S, V) - T_e \delta S + p_e \delta V.$$

Так как

$$(\partial U / \partial S)_V = T \text{ и } (\partial U / \partial V)_S = -p,$$

то

$$\delta Z = (T - T_e) \delta S + (-p + p_e) \delta V.$$

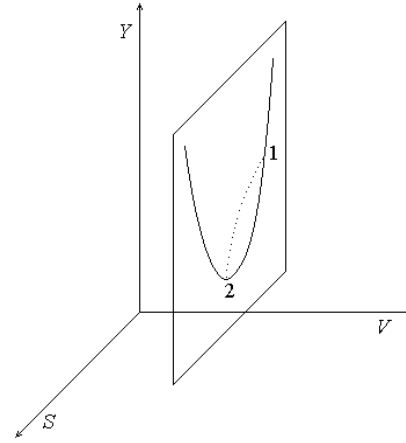


Рис. 1

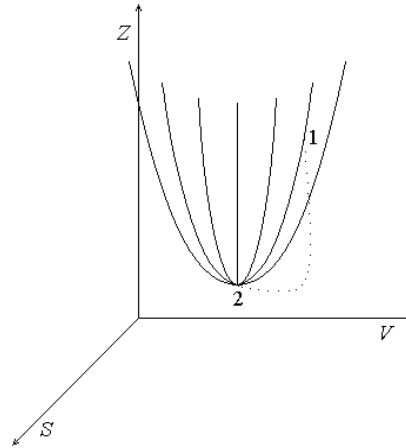


Рис. 2

По условию минимума Z в состоянии равновесия $\delta Z = 0$. Отсюда следует, что температура и давление системы в равновесном состоянии равны соответствующим значениям для окружающей среды, т. е.

$$T = T_e, \quad p = p_e.$$

Условием устойчивости этого состояния является положительное значение второй вариации функции Z :

$$\delta^2 Z > 0, \text{ или } \delta T \cdot \delta S - \delta p \cdot \delta V > 0.$$

В последней форме записи соотношения, определяющего минимум Z , все вариации равноправны. В качестве независимых переменных можно выбрать теперь температуру и объем (энтропия и давление будут функциями этих переменных). Тогда неравенство переписывается следующим образом:

$$(\partial S / \partial T)_V \delta T^2 + (\partial S / \partial V)_T \delta T \delta V - (\partial p / \partial T)_V \delta T \delta V - (\partial p / \partial V)_T \delta V^2 > 0.$$

Если использовать соотношение Максвелла $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$, то условие устойчивости равновесия примет окончательный вид:

$$c_V/T \cdot \delta T^2 - (\partial p/\partial V)_T \delta V^2 > 0.$$

Из него следует, что

$$c_V > 0 \text{ и } (\partial p/\partial V)_T < 0.$$

Эти выводы теории устойчивости используются как в теории, так и при решении конкретных задач термодинамики. Здесь же нелишним будет сказать, что при малых вариациях функцию Z можно заменить потенциалом Гиббса, и условие устойчивости равновесия примет вид

$$\delta G = 0 \text{ и } \delta^2 G > 0.$$

Условие фазового равновесия

Условие фазового равновесия можно получить исходя из общей теории термодинамической устойчивости. С этой целью рассматриваются две системы, находящиеся в термодинамическом контакте. В зависимости от природы контакта возможны следующие условия равновесия:

1) механическое взаимодействие дает равенство давлений на поверхности контакта

$$p_1 = p_2$$

(при отсутствии других поверхностных сил);

2) тепловое взаимодействие приводит к условию

$$T_1 = T_2;$$

3) материальное взаимодействие (обмен частицами вещества) дает равенство хими-

ческих потенциалов

$$\mu_1 = \mu_2.$$

Для доказательства этих условий полная система, состоящая из двух данных систем, считается изолированной. Условием ее равновесия является равенство

$$S_1 + S_2 = \max.$$

Имеются дополнительные условия

$$U_1 + U_2 = \text{const}, V_1 + V_2 = \text{const},$$

$$N_j^{(1)} + N_j^{(2)} = \text{const} \quad j = 1, 2, \dots$$

Эти условия варьируются

$$\delta S_1 + \delta S_2 = 0; \delta U_1 + \delta U_2 = 0,$$

$$\delta V_1 + \delta V_2 = 0, \delta N_j^{(1)} + \delta N_j^{(2)} = 0.$$

Основное уравнение термодинамики для каждой подсистемы имеет вид

$$T_1 \delta S_1 = \delta U_1 + p_1 \delta V_1 - \sum_j \mu_j^{(1)} \delta N_j^{(1)};$$

$$T_2 \delta S_2 = \delta U_2 + p_2 \delta V_2 - \sum_j \mu_j^{(2)} \delta N_j^{(2)}.$$

Если из этих уравнений получим равенство

$$(1/T_1 - 1/T_2) \delta U_1 + (p_1/T_1 - p_2/T_2) \delta V_1 - \sum_j (\mu_j^{(1)}/T_1 - \mu_j^{(2)}/T_2) \delta N_j^{(1)} = 0.$$

Здесь вариации величин, относящихся к первой системе, считаются независимыми. В силу их произвольности из полученного равенства следуют приведенные выше условия равновесия.

Если две системы – это просто две фазы одного и того же вещества (например, вода и ее пар), то три условия равновесия можно записать в виде одного уравнения

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p).$$

На диаграмме p, T (рис. 3) в качестве примера приведены кривые равновесия для воды. Вода может существовать в трех агрегатных состояниях: в твердом (1 – лед), жидком (2) и газообразном (3 – пар). Три кривые равновесия пересекаются в одной точке (тройная точка). Для воды параметры тройной точки следующие: $p_0 = 4,58$ мм рт. ст., $T_0 = 273,16$ К. С помощью диаграммы p, T можно судить о фазовых превращениях, которые будут происходить при том или ином процессе (по этой причине плоскость p, T называют диаграммой состояний).

Так, при изобарическом подводе теплоты (ему отвечает прямая, параллельная оси T) твердое вещество будет испаряться, минуя жидкую фазу, если $p < p_0$ (точка А). Если же $p > p_0$ (но $p < p_K$), то твердое вещество сначала будет плавиться (точка В), а затем жидкость будет испаряться (точка С).

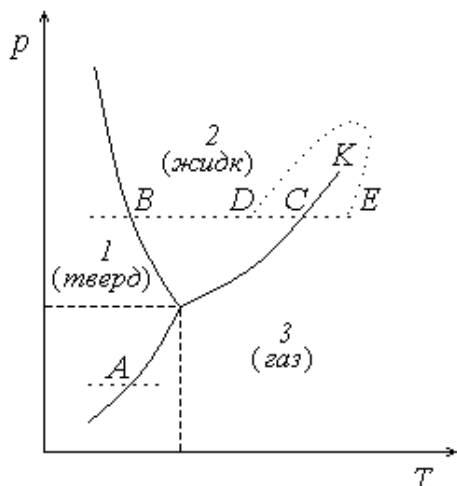


Рис. 3

Критические явления

Кривая равновесия жидкой и газообразной фаз заканчивается критической точкой (точка K на рис. 3). Это означает, что возможен непрерывный переход из жидкого состояния в газообразное (из точки D в точку E на рис. 3).

Молекулы газа и жидкости распределяются в объеме равномерно (при отсутствии силовых полей) и движутся хаотически. Жидкое и газообразное состояния различаются только степенью взаимодействия между молекулами. В газах из-за низкой плотности взаимодействие молекул мало. Плотность жидкостей при нормальных условиях на порядки больше. Поэтому в жидкостях межмолекулярное взаимодействие играет существенную роль. Однако учет его вносит лишь количественные различия. Обе среды изотропные, имеют одинаковую симметрию внутреннего строения. Кристаллы отличаются от них (и различаются между собой) не только в количественном отношении, но и качественно. Они отличаются (и различаются) симметрией внутреннего строения. Еще Д. И. Менделеевым было установлено отсутствие принципиальной разницы между газообразным и жидким состояниями вещества. Переход из точки D в точку E (см. рис. 3) возможен по изобаре. В этом случае в точке C происходит фазовый переход с поглощением теплоты. При переходе сосуществуют обе фазы: жидкость и ее пар – с четкой границей раздела.

А возможен и непрерывный переход, в обход точки K , когда плотность изменяется постепенно, никакой границы раздела не появляется (на рис. 3 такой переход изображен кривой пунктирной линией). Строго говоря, пользоваться терминами «газ» и «жидкость» можно только тогда, когда соответствующие фазы существуют одновременно, соприкасаясь по некоторой поверхности раздела. Однородное состояние вещества выше критической точки называют иногда закритическим.

Первооткрывателями критических явлений были Каньяр де ля Тур и Д. И. Менделеев. Каньяр де ля Тур в 1822 г. заметил, что кварцевый шарик, помещенный в запаянную с обоих концов толстую металлическую трубу, заполненную спиртом, перекачивался в ней, почти не встречая сопротивления, когда труба нагревалась до

температуры, выше некоторой определенной. Каньяр де ля Тур повторил опыт, заменив металлическую трубу запаянными толстостенными стеклянными трубками, заполненными различными жидкостями. Оказалось, что указанное явление наступает при исчезновении границы раздела между паром и жидкостью. На основании этих опытов исследователь пришел к выводу, что для каждой жидкости существует такая температура, выше которой это вещество может находиться только в газообразном состоянии.

К аналогичному заключению пришел в 1861 г. Д. И. Менделеев. Он заметил, что при определенной температуре прекращалось поднятие жидкости в капиллярах, т. е. поверхностное натяжение обращалось в нуль. При той же температуре обращалась в нуль и скрытая теплота парообразования. Эту температуру Менделеев назвал температурой абсолютного кипения.

Понятие критической температуры и критического состояния ввел английский физик Томас Эндрюс. В работах, выполненных в 1861–1869 гг. и ставших классическими, он исследовал ход на (p, V) -диаграмме изотерм углекислоты (CO_2). При температурах выше 31°C изотермы имеют гиперболический вид. При температурах ниже 31°C изотермическое сжатие углекислого газа приводит к его конденсации. На (p, V) -диаграмме появляется горизонтальный участок.

На основании этих и других экспериментальных исследований Дж. В. Гиббс (1876 г.) и независимо от него А. Г. Столетов (1879 г.) сформулировали основные положения термодинамической теории критических явлений. В соответствии с ней критическое состояние представляет собой предельный случай двухфазного равновесия, когда обе равновесно сосуществующие фазы становятся тождественными. Если же взглянуть с другой стороны, это – устойчивое состояние однородной системы, лежащее на границе устойчивости по отношению к виртуальным изменениям каждой ее координаты. Математически эта граница определяется обращением в равенства полученных выше термодинамических неравенств:

$$\begin{aligned} (\partial p / \partial V)_T &< 0, \\ (\partial T / \partial S)_V > 0 &\Rightarrow (\partial p / \partial V)_T = 0, \\ (\partial T / \partial S)_V &= 0. \end{aligned}$$

Необходимое и достаточное условие устойчивости однородной системы получено выше

$$\delta T \cdot \delta S - \delta p \cdot \delta V > 0.$$

Если выбрать в качестве независимых переменных объем и температуру, то при $T = \text{const}$ из неравенства получается

$$\delta p \cdot \delta V = (\partial p / \partial V)_T \delta V^2 + (\partial^2 p / \partial V^2)_T \delta V^3 / 2 + (\partial^3 p / \partial V^3)_T \delta V^4 / 6 + \dots < 0,$$

или с учетом равенства нулю первой производной

$$(\partial^2 p / \partial V^2)_T \delta V^3 / 2 + (\partial^3 p / \partial V^3)_T \delta V^4 / 6 + \dots < 0.$$

Это неравенство должно выполняться при любых δV , положительных и отрицательных, что возможно, если

$$(\partial^2 p / \partial V^2)_T = 0 \text{ и } (\partial^3 p / \partial V^3)_T < 0.$$

Этими соотношениями характеризуется критическое состояние простой системы, в которой единственными силами являются силы давления. Для химически однородного вещества они определяют на диаграмме состояний только одну критическую точку, которой заканчивается кривая испарения. Параметры критической точки зависят только от свойств вещества.

Из формулы

$$c_p - c_v = -T (\partial p / \partial T)_V^2 / (\partial p / \partial V)_T$$

следует, что разность теплоемкостей $c_p - c_v$ в критической точке обращается в бесконечность (производная $(\partial p / \partial T)_V$ никаких особенностей не имеет, а $(\partial p / \partial V)_T = 0$). Обращается в бесконечность и теплоемкость c_p . Дело в том, что в двухфазных состояниях

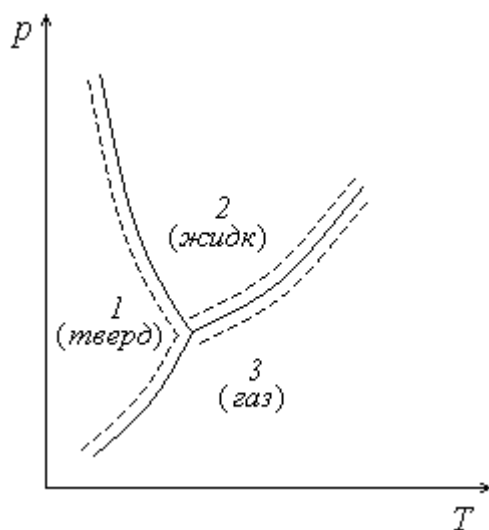


Рис. 4

теплоемкость вещества равна бесконечности (изобарически подводимая теплота расходуется на испарение, при этом изменения температуры не происходит); эта теплоемкость остается таковой и при предельном переходе двухфазных состояний в критическое.

Метаустойчивые состояния

Термодинамические функции могут иметь несколько экстремумов (например, энтропия может иметь несколько максимумов). Состояния, соответствующие наибольшему из них для энтропии, называются стабильными (абсолютно устойчивыми состояниями равновесия). Другие максимумы энтропии соответствуют метастабильным (полуустойчивым) равновесным состояниям. Метаустойчивые состояния реализуются в действительности почти так же часто, как и стабильное состояние (примеры: переохлажденное или перенасыщенное состояние); они разрушаются спонтанно (из-за флуктуаций) или с помощью какого-либо «спускового» механизма, и система переходит из метастабильного состояния в устойчивое. На (p, T) -диаграммах к кривым равновесия двух фаз примыкают области метастабильных состояний (пунктирные кривые на рис. 4). В области 3 устойчивой фазой является пар. Однако при некоторых условиях возможно существование в полуустойчивом, метастабильном состоянии жидкости (перегретая жидкость). Перегретую воду, например, можно получить в кварцевой колбе с гладкими стенками. Колба тщательно промывается сначала какой-либо кислотой (серной, азотной), затем дистиллированной водой. В промытую колбу наливается дистиллированная вода, из которой длительным кипячением удаляется растворенный в ней воздух. После этого воду в колбе можно нагреть на газовой горелке до температуры, значительно превышающей температуру кипения, и тем не менее она не будет кипеть, а только интенсивно испаряться с поверхности. Лишь изредка на дне будут возникать и подниматься вверх пузырьки пара.

Аналогично в области 2 устойчивой фазой является жидкость, но в метастабильном состоянии может находиться пар (пересыщенный пар). Пересыщенный водяной пар можно получить быстрым адиабатическим

расширением влажного воздуха. Этот принцип используется в камере Вильсона. Объем камеры заполняется неконденсирующимся газом (гелием, аргоном, азотом и др.) и насыщенными парами некоторых жидкостей (воды, этилового спирта и др.). Одна из стенок камеры подвижная. При адиабатическом расширении температура в рабочем объеме понижается и создается пересыщенный пар. Он не конденсируется, пока нет центров конденсации. При пролете заряженной частицы образуется цепочка ионов, которые являются центрами конденсации, и путь частицы становится видимым.

В области I устойчивой является кристаллическая фаза, но может существовать в метастабильном состоянии жидкость (перехлажденная жидкость). Очищенную от посторонних вкраплений воду можно охладить

при атмосферном давлении до температуры $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ и ниже.

Список литературы

1. Базаров И. П., Геворкян Э. В., Николаев П. Н. Термодинамика и статистическая физика. Теория равновесных систем. М.: Изд-во МГУ, 1986. 312 с.
2. Кубо Р. Термодинамика. М.: Мир, 1970. 304 с.
3. Самойлович А. Г. Термодинамика и статистическая физика. М.: Гос. изд-во техн.-теор. лит., 1955. 368 с.
4. Сивухин Д. В. Общий курс физики: термодинамика и молекулярная физика. М.: Наука, 1979. 592 с.

Материал поступил в редколлегию 06.03.2012

V. P. Zamuraev, A. P. Kalinina

ABOUT CONDITIONS OF EQUILIBRIUM AND STABILITY OF THERMODYNAMIC SYSTEMS

The clear statement of a problem on balance and stability of thermodynamic systems is given. In these frameworks a number of important thermodynamic inequalities, a condition of phase equilibrium process is received. The critical phenomena are considered.

Keywords: the basic inequality of thermodynamics, equilibrium and stability of thermodynamic systems, the critical phenomena.