

ния. М.: Мир, 1972. [6] Блохинцев Д. И. Акустика неоднородной движущейся среды. М.: Наука, 1981. [7] Юдин Е. Я. ЖТФ, 1944, 14, № 9, с. 561. [8] Гусев М. А. В кн.: Информ. бюл. № 5 (Докл. на Международном симпози. по исслед. турбулентности и процессов диффузии примесей в море. М.: 16—19 марта 1976 г.). М., 1977, с. 197. [9] Гусев А. М., Гулуа Ю. К. Деп. ВИНТИ № 466—82 Деп. [10] Минниович И. Я., Перник А. Д., Петровский В. С. Гидродинамические источники звука. Л.: Судостроение, 1972. [11] Шулейкин В. В. ДАН СССР, 1935, 3, № 6, с. 259. [12] Cook R. K., Young J. M. Sound, 1962, 1, N 2, p. 12; N 3, p. 25. [13] JASA, 1972, 51, N 1 (part 1), p. 136. [14] Акустика океана. Под ред. Л. М. Бреховских. М.: Наука, 1974. [15] Волков Ю. А. Изв. АН СССР. Сер. ФАО, 1969, 5, № 12, с. 1251. [16] Бреховских Л. М. Изв. АН СССР. Сер. ФАО, 1968, 4, № 4, с. 444.

Поступила в редакцию  
15.06.82

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1983, Т. 24, № 2

УДК 536.755:536.757

## К ОБОБЩЕНИЮ ПРИНЦИПА ЛЕ ШАТЕЛЬЕ В ТЕРМОДИНАМИКЕ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ

Е. В. Ступоченко

(кафедра молекулярной физики)

Условия устойчивости термодинамического равновесия и принцип Ле Шателье, в равной мере являющиеся следствием первого и второго начал термодинамики, описывают различные физические ситуации. В первом случае рассматриваются виртуальное изменение состояния системы, находящейся в определенных внешних условиях, которое выводит ее из состояния термодинамического равновесия, и обратный переход системы в первоначальное состояние. В принципе Ле Шателье формулируются свойства перехода системы под влиянием реального внешнего воздействия из первоначального равновесного состояния в другое состояние термодинамического равновесия.

Имея в виду это различие, следует считать неоправданной интерпретацию [1, 2] теоремы об устойчивости состояния с минимальным производством энтропии в (линейной) неравновесной термодинамике как обобщение принципа Ле Шателье. Ниже рассматривается формулировка свойств состояний с минимальным производством энтропии, являющаяся адекватным обобщением принципа Ле Шателье.

В равновесной термодинамике принцип Ле Шателье формулируется как неравенство [3]

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y > \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0} \quad (1)$$

или

$$|(\Delta X)_y| > |(\Delta X)_{Y=0}|. \quad (2)$$

Здесь  $x$  и  $y$  — термодинамические величины, относящиеся к системе, взаимодействующей со средой (система+среда — замкнутая система);  $X = -\partial S/\partial x$ ,  $Y = -\partial S/\partial y$ ,  $S$  — энтропия полной системы;  $x$  и  $y$  выбираются так, что равенство  $Y=0$  является условием равновесия системы, которая при этом может не находиться в равновесии со средой. Одновременное выполнение равенств  $Y=0$  и  $X=0$  означает, что система находится в равновесии также и со средой.  $\Delta x$  — мера небольшого внешнего воздействия, нарушающего равновесие системы со средой и

не затрагивающего непосредственно величины  $y$ . Величины

$$(\Delta X)_y = \left( \frac{\partial X}{\partial x} \right)_y \Delta x \quad (3)$$

и

$$(\Delta X)_{y=0} = \left( \frac{\partial X}{\partial x} \right)_{y=0} \Delta x \quad (4)$$

рассматриваются как меры изменения свойств системы, соответственно: (3) в момент внешнего воздействия, когда величина  $y$  еще не изменилась (но внутреннее равновесие нарушено) и (4) при установлении нового состояния внутреннего равновесия.

Переходя к неравновесной термодинамике, рассмотрим систему, неравновесное состояние которой описывается двумя независимыми параметрами  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  ( $\alpha_i=0$  в состоянии равновесия). Внешние условия определяют: а) постоянство термодинамической силы  $X_1=X_1^0$  и б) замкнутость системы относительно величины  $\alpha_2$  (т. е.  $d^{(e)}\alpha_2/dt=0$ , где  $d^{(e)}/dt$  — изменение величины за счет взаимодействия с внешней средой).

В состоянии с минимальным производством энтропии  $\sigma$ , определяемом условием

$$\left( \frac{d\sigma}{dX_2} \right)_{X_1^0} = 2J_2 = 0, \quad (5)$$

где

$$\sigma = \sum_{i,k=1}^2 L_{ik} X_i X_k, \quad (6)$$

$$J_i = \sum_{k=1}^2 L_{ik} X_k, \quad (7)$$

$$L_{ik} = L_{ki}, \quad (8)$$

$J_i$  — поток, сопряженный термодинамической силе  $X_i$ , сила  $X_2$  принимает значение  $X_2^0$ . При значениях  $X_2$ , отличающихся от  $X_2^0$  (внешние условия а и б остаются неизменными)  $d\sigma/dt < 0$ , т. е. состояние с минимальным производством энтропии устойчиво [2]. Очевидно,  $X_2$  соответствует величине  $y$  в (1) и (2), производная  $\partial\sigma/\partial X_2$  — величине  $Y$  в тех же выражениях.

Принимая в качестве меры внешнего воздействия изменение  $\Delta X_1^0$ , найдем из (5) — (8), что мерой изменения свойств системы будут выражения

$$\left( \Delta \frac{\partial\sigma}{\partial X_1^0} \right)_{X_2^0} = 2(\Delta J_1)_{X_2^0} \quad (9)$$

— при еще неизменившейся величине  $X_2^0$  и

$$\left( \Delta \frac{\partial\sigma}{\partial X_1^0} \right)_{J_1=0} = 2(\Delta J_1)_{J_1=0} \quad (10)$$

— в новом состоянии с минимальным производством энтропии.

Связь между величинами (9) и (10) устанавливается с помощью соотношения

$$\left( \frac{\partial\sigma}{\partial X_2} \right)_{X_1^0 + \Delta X_1^0} = 2J_2 = 0,$$

определяющего изменение  $X_2^0$  в новом стационарном состоянии. При этом получаем

$$(\Delta J_1)_{X_2^0} = L_{11} \Delta X_1^0; (\Delta J_1)_{J_2=0} = \left( L_{11} - \frac{L_{12}^2}{L_{22}} \right) \Delta X_1^0. \quad (11)$$

Из положительной определенности квадратичной формы (6) (полагаем  $L_{12} \neq 0$ ) следует

$$|(\Delta J_1)_{X_2^0}| > |(\Delta J_1)_{J_2=0}| \quad (12)$$

или

$$\left| \left( \Delta \frac{\partial \sigma}{\partial X_1^0} \right)_{X_2^0} \right| > \left| \left( \Delta \frac{\partial \sigma}{\partial X_1^0} \right)_{J_2=0} \right|. \quad (13)$$

Сопоставление этого результата с (1) и (2) позволяет рассматривать неравенства (12), (13) как обобщение принципа Ле Шателье в термодинамике необратимых процессов: внешнее воздействие, выводящее систему из состояния с минимальным производством энтропии, стимулирует в ней процессы, стремящиеся ослабить результаты этого воздействия (ср. [3]).

Если имеется несколько параметров  $\alpha_i$ , относительно которых система закрыта, то возможно внешнее воздействие другого типа. Пусть, например, неравновесное состояние системы определяется тремя параметрами  $\alpha_i$ . Внешние условия: а) фиксируют значение системы термодинамической силы  $X_1^0$ , б) определяют замкнутость системы относительно величин  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$ .

Пусть  $X_2^0$  и  $X_3^0$  — значения сил  $X_2$  и  $X_3$  в стационарном состоянии. (Подчеркнем, что в теореме об устойчивости этого состояния [2] рассматривается эволюция системы при виртуальных изменениях

$$X_2^0 \rightarrow X_2^0 + \delta X_2^0, \quad X_3^0 \rightarrow X_3^0 + \delta X_3^0$$

и неизменных внешних условиях а и б). Пусть внешнее воздействие нарушает замкнутость системы относительно параметра  $\alpha_2$  и при этом фиксирует новое значение силы  $X_2 = X_2^0 + \Delta X_2^0$ , не затрагивая непосредственно силы  $X_3^0$ . Мерой изменения свойств системы в данном случае являются, очевидно, величины:

$$\left( \Delta \frac{\partial \sigma}{\partial X_2^0} \right)_{X_3^0} = 2 (\Delta J_2)_{X_3^0} \quad (14)$$

— при еще неизменившейся величине  $X_3^0$  и

$$\left( \Delta \frac{\partial \sigma}{\partial X_2^0} \right)_{J_3=0} = 2 (\Delta J_2)_{J_3=0} \quad (15)$$

— в новом стационарном состоянии. Аналогично результатам (11) здесь получаем

$$(\Delta J_2)_{X_3^0} = L_{22} \Delta X_2^0; (\Delta J_2)_{J_3=0} = (L_{22} - (L_{23})^2/L_{33}) \Delta X_2^0.$$

Из положительной определенности квадратичной формы

$$\sum_{i,k=1}^3 L_{ik} X_i X_k$$

(полагаям  $L_{23} \neq 0$ ) следует неравенство

$$\left| \left( \Delta \frac{\partial \sigma}{\partial X_2^0} \right)_{X_3^0} \right| > \left| \left( \Delta \frac{\partial \sigma}{\partial X_2^0} \right)_{J_3=0} \right|,$$

являющееся обобщением принципа Ле Шателье в неравновесной термодинамике для второго из рассмотренных видов внешних воздействий.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Гроот С. Р., де. Термодинамика необратимых процессов. М., 1956.  
[2] Гроот С. Р., де, Мазур П. Неравновесная термодинамика. М., 1964. [3] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964.

Поступила в редакцию  
18.06.82

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1983, Т. 24, № 2

УДК 537.622.4:669.018.5

#### ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СОСТОЯНИЙ В СПЛАВЕ $\text{Fe}_{34}\text{Cr}_{41}\text{Co}_{25}$ ПОСЛЕ ТЕРМОМАГНИТНЫХ ОБРАБОТОК

С. Д. Антипов, Л. А. Кондрашова, П. Н. Стеценко

*(кафедра общей физики для естественных факультетов)*

Известно, что сплавы системы FeCrCo широко используются в качестве материала для постоянных магнитов. Соответствующие термомагнитные обработки этих сплавов позволяют получать для них удачное сочетание высоких значений коэрцитивной силы  $H_c$  и остаточной индукции  $B_r$  с довольно хорошей пластичностью [1, 2].

В работе [3] было исследовано магнитное поведение гомогенизированных сплавов  $\text{Fe}_{34}(\text{Cr}_x\text{Co}_{1-x})_{66}$  в зависимости от содержания хрома в образцах. Было показано, что атомы хрома не являются простыми разбавителями.

В настоящей работе проводилось исследование магнитных состояний в сплаве  $\text{Fe}_{34}\text{Cr}_{41}\text{Co}_{25}$  после термообработок в переменном магнитном поле напряженностью 500 Э и частотой 70 Гц.

Сплав готовился методом электронно-лучевой плавки из компонент чистой не хуже 99,9%. Гомогенизирующий отжиг слитка сплава проводился при температуре 1050°С в течение 96 ч в вакууме. Затем был проведен отжиг при 1200°С в атмосфере очищенного гелия в течение 2 ч с последующей резкой закалкой слитка в 10%-ный раствор поваренной соли. Это состояние сплава было принято в качестве исходного, поскольку затем проводились различные термические отжиги порошков сплава в переменном магнитном поле с целью изменения исходного магнитного состояния.

Магнитное состояние образцов сплава после отжигов исследовалось методом эффекта Мёссбауэра и по температурной зависимости намагниченности. Фазовые состояния исходного образца и образцов после различных термомагнитных обработок анализировались по дифрактограммам, снятым на установке УРС-50М. Мёссбауэровские спектры снимались на спектрометре, работающем в режиме постоянных ускорений с движущимся поглотителем. В качестве источника мёссбауэровских  $\gamma$ -квантов использовался  $^{57}\text{Co}$  на палладиевой под-