$$+\left(\frac{\partial\mu'}{\partial N}\right)^0_{T,P}\Delta N_\alpha, \qquad (2.154)$$

$$\Delta S_\alpha=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)^0_{P,N}\Delta T_\alpha+\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)^0_{T,N}\Delta P_\alpha$$

$$+\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)^0_{T,P}\Delta N_\alpha, \qquad (2.155)$$

和

$$\Delta V_\alpha=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)^0_{P,N}\Delta T_\alpha+\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)^0_{T,N}\Delta P_\alpha$$

$$+\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)^0_{T,P}\Delta N_\alpha. \qquad (2.156)$$

利用(2.100a)—(2.100d)中的麦氏关系得

$$\Delta S_T=\frac{1}{2T}\sum_{\alpha=A,B}\left\{\frac{-C_P}{T}(\Delta T)^2_\alpha+2\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)^0_{P,N}\Delta P_\alpha\Delta T_\alpha\right.$$

$$\left.+\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)^0_{T,N}(\Delta P_\alpha)^2-\left(\frac{\partial\mu'}{\partial N}\right)^0_{P,T}(\Delta N_\alpha)^2\right\}, \qquad (2.157)$$

式中 C_P 是定压热容量.对(2.157)式作一次最后整理,恒等式(2.130)可得

$$\Delta S_T=-\frac{1}{2T}\sum_{\alpha=A,B}\left\{\frac{C_V}{T}(\Delta T_\alpha)^2+\frac{1}{k_TV}[(\Delta V_\alpha)^2_{N_\alpha}]\right.$$

$$\left.+\left(\frac{\partial\mu'}{\partial N}\right)^0_{P,T}(\Delta N_\alpha)^2\right\}, \qquad (2.158)$$

式中 $(\Delta V_\alpha)_{N\alpha}$ 表示粒子数恒定时体积的涨落.

$$(\Delta V_\alpha)_{N_\alpha}\equiv\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)^0_{N,P}\Delta T_\alpha+\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)^0_{N,T}\Delta P_\alpha. \qquad (2.159)$$

涨落 (ΔT_α),(ΔV_α) 和 (ΔN_α) 可以彼此独立地实现.正如我们已经注意到的,如果 $\Delta S_T\leqslant 0$,平衡态将是稳定的.由(2.158)式可见,这在下列条件下成立

这里
出现了
等号.

$$C_V\geqslant 0,\qquad \kappa_T\geqslant 0\qquad 和\qquad \left(\frac{\partial\mu'}{\partial N}\right)^0_{P,T}\geqslant 0. \qquad (2.160)$$

条件(2.160)是著名的勒夏忒列原理的另一表述:如果系统处于

那么.如果等号出现了.中性平衡?

condition for mechanical stability
thermal stability
chemical stability

稳定平衡态,则其参量的任何自发变化必然引起一种过程,使系统朝恢复平衡的方向前进.

第一个条件 $C_V\geqslant 0$ 是热稳定性条件.如果把一微小的过量热加到流体体元中,体元的温度必相对于周围环境升高,于是一些热量将重新流出.这就要求热容量是正的,即 $C>0$.如果 $C<0$,温度将降低,更多的热量将会流入,这导致了不稳定性.

第二个条件 $\kappa_T\geqslant 0$ 是力学稳定性条件.如果流体的一个小体元体积自发地增大,体元内的压强必相对周围环境减小,于是周围环境较大的压强将阻止体元增大.这要求 $\kappa_T\geqslant 0$.假如 $\kappa_T<0$,体元内压强将增大,体元将继续增大,从而导致不稳定性.

第三个条件 $(\partial\mu/\partial N)^0$ 是化学稳定性条件.如果把粒子加到系统内,系统的化学势从而其总能量必然增加.否则系统将成为物质的陷阱.

恒等式(2.130)—(2.132)加上稳定性条件(2.160)导致以下关系式

$$C_P>C_V>0 \qquad (2.161)$$

和

$$\kappa_T>\kappa_S>0. \qquad (2.162)$$

到此我们导出了热力学稳定系统的响应函数必须满足的十分普遍的条件.

(三)自由能稳定性要求的意义

稳定性条件给予热力学势的导数一定的限制.在指出这点以前,首先引进凹函数和凸函数的概念[2].

(a)若对任意 x_1,x_2,连接点 $f(x_1)$ 和 $f(x_2)$ 的弦在间隔 $x_1<x<x_2$ 的一

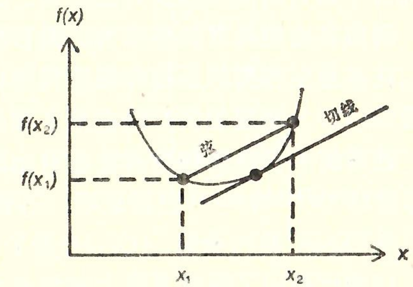

图2.11 函数 $f(x)$ 是 x 的凸函数