单元复相系的平衡条件和平衡的稳定条件

孙延昉

（数学力学系）

提　要

本文根据“平衡态均匀物质系统的体积无偿自发收缩不可能”的新命题，导出平衡的体积判据，并讨论了复相平衡系的平衡条件和稳定条件。

关键词：　复相系统　复相平衡　平衡的体积判据　平衡条件　稳定条件

一、前　言

在文献〔2〕中论述的新命题（假设），原文叙述如下：

1、任何平衡态的均匀物质系统内部，假若其温度和压强都大于零，如果没有任何形式能量的转换，其体积缩小而在其周围外界又没有引起任何其它变化是不可能的。

2、对于一个满足以上题设条件的，可以用两个独立参量描述的均匀系统，若经历一个可逆绝热过程则体积不变，经历一个不可逆绝热过程则体积不变或增大。

如果我们把符合全部新命题题设条件的均匀物质系统的体积缩小称为无偿自发收缩，反之其体积膨胀称为无偿自发膨胀，则新命题的第一部分就可以简单地叙述为“平衡态均匀物质系统的体积无偿自发收缩是不可能的”。

显然，这里所说的均匀系指的是封闭系或孤立系，而且是单相系，但对于组元数并未加任何限制，其它有些问题的说明请看文献〔2〕，不再赘述。

本文讨论新命题在复相平衡中的应用。

二、新命题与平衡判据

根据新命题可以导出一个平衡判据——体积判据，首先讨论孤立的均匀系统，考虑一个简单的情况，其总能量中只包含内能并且可以用两个独立变数描述的均匀系，由于孤立，则必然和外界既无物质交换，也无任何形式能量交换，从而系统的克分子数N，内能U都不变，系统既不以传热的方式和外界交换能量（简称无热交换），也不以作功的方式交换能量（简称无功交换），故其体积V必然不变，从热力学第二定律的基本方程：$PdV=TdS-dU$，可以看出，如果选U与S作为独立变数，则体积V为U与S的函数，依新命题，温度$T>0$，压强$P>0$，今既知U与V都不变，故知熵S也不变；翻过来，若U与S都不变，则必有V不变。另一方面，依新命题，孤立的均匀系统，处于平衡态时，其体积不可能无偿自发缩小，只能不变或增大，既然不能再减小，可知其平衡态的体积为最小。总之，可以说，孤

本文1987年2月收到

立的均匀系，在内能和熵不变的条件下，对于各种可能的变动说，平衡态的体积最小。

其次，我们考虑一个封闭的均匀系统，对于这种单元系，有

$$\delta N=0,$$

式中N为系统的总克分子数。我们用符号 δ表示无穷小的虚变动，下同。设想这个系统中也只包含内能并且可以用两个独立变数（N除外）描述。根据新命题，若内能不变，又在其周围外界没有引起任何其它变化，则系统处于平衡态时，体积只能增大或不变而不能减小，可见其平衡态的体积为最小。既然不在外界引起任何其它变化，当然外界的熵也不变，如果把系统和外界合起来看成一个孤立系，对于各种可能发生的可逆过程来说，一个孤立系的总熵是不变的，因此，系统的熵也是不变的，翻过来，如果系统的内能和熵都不变，则从热力学第二定律的基本方程，并考虑到依新命题压强大于零，立即看出，其体积也不变。也就是 $\delta V=0$，这恰好是依新命题导出的体积V为最小所应满足的必须条件，总结以上的讨论，可以作出结论如下：

一个封闭的均匀系统，假定其内能和熵不变，对于各种可能的变动来说，平衡态的体积为最小，以式表之，则为

在 $\delta N=0$，$\delta U=0$，$\delta S=0$的条件下，

必有　　$\delta V=0$和 $\delta^2 V>0$。

三、推广到单元复相系

前节的讨论限于单相系，可以把它的结论推广到单元复相系，一个封闭的复相系，必然总克分子数不变，即　　$\delta N=0$

由于要一个复相系达到平衡，必须它的每一相都各自达到平衡，否则整个系统就不可能达到平衡，复相系的每一相都是开放系统，它可以与其外界有物质交流，从而其克分子数是可变的，因此，对于α相，热力学第二定律的表示式应为 $P^\alpha dV^\alpha=T^\alpha dS^\alpha-dU^\alpha+\mu^\alpha dN^\alpha$，$\mu^\alpha$为α相的化学势，式中其它各物理量也都是α相的。但是，已经达到平衡态的开放系，宏观地看，其各种变化均停止，它和外界的任何物质交流也都停止，因而其克分子数不变，故此时可以把它看成是一个封闭系统。于是根据前节中最后结论可知，对于α相，如果其内能U^α、熵S^α和克分子数N^α都不变，则对于各种可能的变动说，平衡态的体积V^α为最小。以式表之，有

若　　$\delta U^\alpha=0$，$\delta S^\alpha=0$，$\delta N^\alpha=0$，

则有　　$\delta V^\alpha=0$，$\delta^2 V^\alpha>0$。

设此复相系的总内能$U=\sum\limits_\alpha U^\alpha$，总熵$S=\sum\limits_\alpha S^\alpha$，总克分子数$N=\sum\limits_\alpha N^\alpha$，总体积 $V=\sum\limits_\alpha V^\alpha$，

则必有

$$\delta U=\sum_\alpha \delta U^\alpha=0,$$

$$\delta S=\sum_\alpha \delta S^\alpha=0,$$

$$\delta N=\sum_\alpha \delta N^\alpha=0,$$

和　$\delta V=\sum_{\alpha}\delta V^{\alpha}=0$,

$\delta^2 V=\sum_{\alpha}\delta^2 V^{\alpha}>0$。

四、单元复相系的平衡条件

上节结论作为平衡判据可以陈述如下：

一个单元复相系，设总能量只包含内能一种，在其总内能、总熵和总克分子数不变的条件下，对于各种可能的变动说，平衡态的总体积最小。

根据上述平衡判据导出单元复相系的平衡条件。

我们假定所讨论的单元系有三相存在，即$\alpha=1, 2, 3$，设s^{α}和u^{α}为α相的一克分子的熵和内能，N^{α}为α相的克分子数，则复相系的总内能、总熵和总克分子数为

$$U=\sum_{\alpha}N^{\alpha}u^{\alpha},\quad S=\sum_{\alpha}N^{\alpha}s^{\alpha},\quad N=\sum_{\alpha}N^{\alpha} \tag{1}$$

设v^{α}为α相的一克分子的体积，则v^{α}是s^{α}和u^{α}的函数，而总体积为

$$V=\sum_{\alpha}N^{\alpha}v^{\alpha}$$

我们求在U，S，N不变的情形下，V是极小的条件，显然，这是一个条件极值的问题。在条件

$$\delta U=0, \tag{a}$$

$$\delta S=0, \tag{b}$$

$$\delta N=0, \tag{c}$$

之下，V是极值的必要条件为

$$\delta V=0, \tag{d}$$

根据拉格朗日乘子法，用$\frac{1}{P}$，$\left(-\frac{T}{P}\right)$和$\left(-\frac{\mu}{P}\right)$分别乘（a），（b）和（c）三式并和（d）式相加，得

$$\delta V+\frac{1}{P}\delta U-\frac{T}{P}\delta S-\frac{\mu}{P}\delta N=0,$$

用P（P>0）乘等式的两端，得

$$P\delta V+\delta U-T\delta S-\mu\delta N=0, \tag{2}$$

式中T，P，μ分别是平衡态的温度，压强和化学势，于是V是极小的充足条件为

$$P\delta V+\delta U-T\delta S-\mu\delta N=0, \tag{2}$$

和

$$P\delta^2 V+\delta^2 U-T\delta^2 S-\mu\delta^2 N>0。 \tag{3}$$

由于v^{α}是s^{α}和u^{α}的函数，根据热力学第二定律有

$$P^{\alpha}\delta v^{\alpha}=T^{\alpha}\delta s^{\alpha}-\delta u^{\alpha},$$

或

$$\delta v^{\alpha}=\frac{T^{\alpha}}{P^{\alpha}}\delta s^{\alpha}-\frac{1}{P^{\alpha}}\delta u^{\alpha}, \tag{4}$$

其中T^α和P^α是α相的温度和压强。

现在
$$\delta V=\sum_\alpha N^\alpha\,\delta v^\alpha+\sum_\alpha v^\alpha\,\delta N^\alpha,$$
$$\delta U=\sum_\alpha N^\alpha\,\delta u^\alpha+\sum_\alpha u^\alpha\,\delta N^\alpha,$$
$$\delta S=\sum_\alpha N^\alpha\,\delta s^\alpha+\sum_\alpha s^\alpha\,\delta N^\alpha,$$
$$\delta N=\sum_\alpha\,\delta N^\alpha,$$

将上式代入（2）式并应用（4）式，以P^α乘之，并略去求和符号下的α，得
$$\sum N^\alpha(PT^\alpha-P^\alpha T)\,\delta s^\alpha+\sum N^\alpha(P^\alpha-P)\,\delta u^\alpha+\sum(u^\alpha-Ts^\alpha+Pv^\alpha-\mu)P^\alpha\,\delta N^\alpha=0。$$

令每个微分系数都等于零，得平衡条件为
$$PT^\alpha-P^\alpha T=0,\ P^\alpha-P=0,\ u^\alpha-Ts^\alpha+Pv^\alpha-\mu=0,\ \alpha=1,\ 2,\ 3。$$
由第二式，得$P^\alpha=P$， 代入第一式，得$T^\alpha=T$，
由第三式，得$u^\alpha-Ts^\alpha+Pv^\alpha=\mu$，如果令$\mu^\alpha$表示α相的化学势，则此式可写为$\mu^\alpha=\mu$，总起来平衡条件为
$$T^\alpha=T,\ P^\alpha=P,\ \mu^\alpha=\mu,\ \alpha=1,\ 2,\ 3。\tag{5}$$

五、单元复相系平衡的稳定条件

由不等式（3）导出平衡的稳定条件如下：

对V，U，S和N求二阶微分，得
$$\delta^2V=\sum N^\alpha\,\delta^2v^\alpha+2\sum\,\delta N^\alpha\,\delta v^\alpha+\sum v^\alpha\,\delta N^\alpha,$$
$$\delta^2U=\sum N^\alpha\,\delta u^\alpha+2\sum\,\delta N^\alpha\,\delta u^\alpha+\sum u^\alpha\,\delta N^\alpha,$$
$$\delta^2S=\sum N^\alpha\,\delta s^\alpha+2\sum\,\delta N^\alpha\,\delta s^\alpha+\sum s^\alpha\,\delta N^\alpha,$$
$$\delta^2N=\sum\,\delta^2N^\alpha。$$

将上述各式、（4）式以及v^α的二阶微分表示式代入不等式（3），整理后得
$$\sum N^\alpha\left\{\left(\frac{PT^\alpha}{P^\alpha}-T\right)\delta^2s^\alpha-\left(\frac{P}{P^\alpha}-1\right)\delta^2u^\alpha+P\left[\delta\left(\frac{T^\alpha}{P^\alpha}\right)\delta s^\alpha-\delta\left(\frac{1}{P^\alpha}\right)\delta u^\alpha\right]\right\}$$
$$+2\sum\,\delta N^\alpha\left\{\left(\frac{PT^\alpha}{P^\alpha}-T\right)\delta s^\alpha-\left(\frac{P}{P^\alpha}-1\right)\delta u^\alpha\right\}+\sum\,\delta^2N^\alpha$$
$$\{(Pv^\alpha-Ts^\alpha+u^\alpha)-\mu\}>0$$
已知$T^\alpha=T$，$P^\alpha=P$，$Pv^\alpha-Ts^\alpha+u^\alpha=\mu$，$\alpha=1,\ 2,\ 3,$

故有
$$\frac{PT^\alpha}{P^\alpha}-T=0,\ \frac{P}{P^\alpha}-1=0,\ Pv^\alpha-Ts^\alpha+u^\alpha-\mu=0,$$

所以上式可简化为

$$\Sigma N^{\alpha}P\left[\delta\left(\frac{T^{\alpha}}{P^{\alpha}}\right)\delta s^{\alpha}-\delta\left(\frac{1}{P^{\alpha}}\right)\delta u^{\alpha}\right]>0 \tag{6}$$

由于单单只改变了广延量N^{α}，那么原来的平衡态将依然保持，因此（6）式对任意的正数 N^{α}都成立。考虑到$P>0$，则（6）式中每一项都不能为负，所以对每一α都有

$$\delta\left(\frac{T^{\alpha}}{P^{\alpha}}\right)\delta s^{\alpha}-\delta\left(\frac{1}{P^{\alpha}}\right)\delta u^{\alpha}\geqslant 0, \tag{7}$$

显然，不能所有各相同时有等号，否则违反（6）式。

又 $$\delta\left(\frac{1}{P^{\alpha}}\right)=-\frac{\delta P^{\alpha}}{(P^{\alpha})^{2}},\quad \delta\left(\frac{T^{\alpha}}{P^{\alpha}}\right)=-\frac{T^{\alpha}\delta P^{\alpha}}{(P^{\alpha})^{2}}+\frac{\delta T^{\alpha}}{P^{\alpha}},$$

代入（7）式并以$(P^{\alpha})^{2}$乘不等式，得

$$-T^{\alpha}\delta P^{\alpha}\delta s^{\alpha}+P^{\alpha}\delta T^{\alpha}\delta s^{\alpha}+\delta P^{\alpha}\delta u^{\alpha}\geqslant 0, \tag{7'}$$

取不等号并省去标符α，只要记住所涉及的物理量都是指一个均匀系的，则（7′）式可简化为

$$-T\delta P\delta s+P\delta T\delta s+\delta P\delta u>0 \tag{7''}$$

若选s、u为独立变数，则有

$$\delta T=\frac{\partial T}{\partial s}\delta s+\frac{\partial T}{\partial u}\delta u,\qquad \delta P=\frac{\partial P}{\partial s}\delta s+\frac{\partial P}{\partial u}\delta u,$$

代入（7″）式，整理后得

$$\left[-T\left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_{u}+P\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_{u}\right](\delta s)^{2}+\left[-T\left(\frac{\partial P}{\partial u}\right)_{s}+P\left(\frac{\partial T}{\partial u}\right)_{s}+\left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)\right]_{u}\delta u\,\delta s+\left(\frac{\partial P}{\partial u}\right)_{s}(\delta u)^{2}>0,$$

根据热力学第二定律，有

$$d\upsilon=\frac{T}{P}ds-\frac{1}{P}du,$$

若$d\upsilon$为全微分，则必有

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{T}{P}\right)}{\partial u}\right)_{s}=\left(\frac{\partial\left(-\frac{1}{P}\right)}{\partial s}\right)_{u}$$

$$\frac{1}{P^{2}}\left[P\left(\frac{\partial T}{\partial u}\right)_{s}-T\left(\frac{\partial P}{\partial u}\right)_{s}-\left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_{u}\right]=0,$$

因$P^{2}>0$，　∴　$P\left(\frac{\partial T}{\partial u}\right)_{s}-T\left(\frac{\partial P}{\partial u}\right)_{s}-\left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_{u}=0,$

于是平衡的稳定条件变成

$$\left[P\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_{u}-T\left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_{u}\right](\delta s)^{2}+2\left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_{u}\delta u\,\delta s+\left(\frac{\partial P}{\partial u}\right)(\delta u)^{2}>0 \tag{8}$$

或
$$\left\{\begin{array}{l} P\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)-T\left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)>0, \\ \left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)^2-\left(P\frac{\partial T}{\partial s}-T\frac{\partial P}{\partial s}\right)\left(\frac{\partial P}{\partial u}\right)<0。\end{array}\right. \quad (9)$$

但因 $\left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)^2>0$，所以 $-\left(P\frac{\partial T}{\partial s}-T\frac{\partial P}{\partial s}\right)\frac{\partial P}{\partial u}<0$，

又知 $P\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)-T\left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)>0$，可知必须有 $\left(\frac{\partial P}{\partial u}\right)_s>0$，

总之，要使（8）式对任意的 δs 和 δu 都成立，则必有

$$P\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)-T\left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)>0,\quad \frac{\partial P}{\partial u}>0。\quad (10)$$

这就是平衡的稳定条件，如果上面两个条件和平衡条件都能得到满足，则其体积一定是极小，而平衡态将是稳定的。对于理想气体，可以很容易地证明上面两个条件常能得到满足。

如果两个独立变数的选法不同，则稳定条件也可以表为其它形式。用类似的办法可以讨论多元复相系的平衡条件和平衡的稳定条件，本文不再论述。从以上讨论，可以看出，根据新命题导出的平衡判据——体积判据和热力学中常用的熵判据，能量判据在推导平衡的必要条件以及平衡的稳定条件上有等效的作用。这是因为对于一个孤立的 可以用两个独立变数描述的均匀系来说，熵增加原理能从新命题导出。

参考文献

〔1〕 王竹溪著 热力学 高等教育出版社 1955年9月第一版
〔2〕 孙延昉 论平衡态的均匀系的体积无偿自发收缩不可能 郑州工学院学报 1986年第二期。

THE EGUILIBRIUM CONDITIONS AND THE STABLE EGUILIBRIUM CONDITIONS RELATED TO THE MUL—TIPHASE SYSTEM OF THE SINGLE ELEMENT

Sun Yanfang
(mathematics and mechanics department)

Abstract

This paper derives the volume criterion of equilibrium and discusses the Multiphase equilibrium Conditions and stable equilibrium Conditions on the basis of the new proposition, that the uncompensated spontaneous contraction of the volume of a uniform system in equilibrium is impossible.

Key words: Multiphase system, Multiphase equilibrium, Volume criterion of equilibrium, Eguilibrium conditions, stable conditioms.