

用統計力學方法討論平衡穩定條件*

劉 治 平

(北京大學物理系)

一. 引 言

1876 年吉布斯 (J. W. Gibbs) 首先論述了物體系的平衡穩定條件^[1], 普朗克 (M. Planck) 也曾用孤立系熵增加原理討論了單元系與二元系的穩定條件^[2], 1948 年王竹溪先生用吉布斯的能量最小判據法系統地全面地研究了物體系的平衡穩定條件問題^[3], 其結果為對於任一具有 l 種分子的均勻系統, 平衡穩定條件為 $l+1$ 個獨立的不等式:

$$C_V > 0, \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1} \right)_{T, V, N_2, \dots} > 0, \frac{\partial(\mu_1, \mu_2)}{\partial(N_1, N_2)} > 0, \dots, \frac{\partial(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_l)}{\partial(N_1, N_2, \dots, N_l)} > 0.$$

在討論中還引導出 $\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T, N_i} < 0$, 但是我們可以看到, 這個條件並不是獨立於前面 $l+1$ 個條件的, 而是已包含在前面 $l+1$ 個不等式中了. 關於這點我們將在第四節中再討論.

然而吉布斯、普朗克及王竹溪先生, 都是採用熱力學的方法與原理來研究這個問題. 本文則採用統計物理學的方法, 藉助於漲落的公式, 推導出同樣的結論, 並且從統計方法所得的結果可以不限於均勻的只具有一個外界作用參量 V 的物體系, 而是對於具有任意外界作用參量 y_λ 的系統也能適用.

在本文中所採用的符號都是依據王竹溪先生所著即將出版的“統計物理學導論”書中的符號系統.

二. 用正則系綜討論物體系的平衡穩定條件

如果我們不考慮物體系分子數目 N 的改變, 則物體系的一切平衡性質可用正則系綜來研究, 經典的正則系綜分佈函數 ρ 由下式決定^[4]:

$$\rho = e^{-\Psi - \beta E}, \quad (1)$$

上式中 $\beta = \frac{1}{kT}$, Ψ 為 β 及外界作用參量 y_λ 的函數, 函數關係式由歸一條件決定, 即

*1955 年 8 月 16 日收到.

$$e^{\Psi} = \int e^{-\beta E} d\Omega. \quad (2)$$

先聲明一下以下的平均量與漲落公式（包括 §3 中各式）實際上不僅限於經典系綜所能應用的範圍，用量子系綜也將得到同樣的公式。因此，我們所討論的平衡穩定條件就不限於經典系綜所能應用的範圍，而是具有更廣泛的意義。不過為了簡單起見，我們只用經典系綜來計算這些平均量。

從系綜求平均法很容易得到下面這些式子^[4]：

$$\bar{E} = \int e^{-\Psi - \beta E} E d\Omega = -e^{-\Psi} \frac{\partial}{\partial \beta} \int e^{-\beta E} d\Omega = e^{-\Psi} \frac{\partial}{\partial \beta} (e^{\Psi}) = -\frac{\partial \Psi}{\partial \beta}, \quad (3)$$

$$\overline{E^2} = \int e^{-\Psi - \beta E} E^2 d\Omega = e^{-\Psi} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} (e^{\Psi}) = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \beta^2} + \left(\frac{\partial \Psi}{\partial \beta} \right)^2, \quad (4)$$

$$\overline{(E - \bar{E})^2} = \overline{E^2} - (\bar{E})^2 = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \beta^2} = -\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_{y_\lambda}. \quad (5)$$

注意最後一式的左端為平方項，故為恆正，因而有

$$-\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_{y_\lambda} = k T^2 \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_{y_\lambda} > 0. \quad (6)$$

上式相當於比熱大於零。當系統只具有一個 y_λ ，即為體積 V 時，則得

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = C_V > 0. \quad (7)$$

這就是我們用正則系綜所得到的平衡穩定條件。然而正則系綜不能表示物體系的全部性質。因此，對於其它與 N 的改變有關的條件，就不能由此導出，而需要用巨正則系綜。至於作用力 $\bar{Y}_\lambda$ 的漲落公式能否求出條件 $\left(\frac{\partial \bar{Y}_\lambda}{\partial y_\lambda} \right)_T > 0$ 這個問題，我們將在 §4 中討論。

三. 平衡穩定的普遍條件

對於一個普遍的非化學純物體系，設它包含有 l 種分子，各種分子數目分別為 $N_1, N_2, \dots, N_l$ 。我們可以用巨正則系綜導出它的平衡穩定條件。然而在推導這些條件之前，我們先引進與說明幾個簡單的引理與公式，藉助於這些引理就能很快地得到我們所需的結果。

引理 1. 漲落的普遍公式

設有 n 個量 $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$ 。其統計平均值為 $\bar{\xi}_1, \bar{\xi}_2, \dots, \bar{\xi}_n$ ，則有

$$\left[\sum_{i=1}^n \lambda_i (\xi_i - \bar{\xi}_i) \right]^2 = \sum_{i,j=1}^n \lambda_i \lambda_j (\bar{\xi}_i \bar{\xi}_j - \bar{\xi}_i \bar{\xi}_j). \quad (8)$$

上式中 λ_i 為任意實數。

引理 2. 二次齊次式 $\sum_{i,j=1}^n a_{ij} \lambda_i \lambda_j$ (λ_i 為任意實數) 為恆正的充要條件為

$$a_{11} > 0, \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} > 0, \dots, \begin{vmatrix} a_{11} & \dots & a_{1n} \\ \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & \dots & a_{nn} \end{vmatrix} > 0. \quad (9)$$

關於這個定理在一般高等代數書中都可查到，王竹溪先生所著的熱力學書中也有詳細的證明^[5]，因此這裏就不再討論它。

引理 3. 若對稱矩陣 $(A) = \begin{pmatrix} a_{11} & \dots & a_{1n} \\ \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & \dots & a_{nn} \end{pmatrix}$ ($a_{ij} = a_{ji}$) 所表示的二次式為恆正 (即

$\sum_{i,j=1}^n a_{ij} \lambda_i \lambda_j > 0$)，則矩陣 (A) 的逆矩陣 (A^{-1}) 所表示的二次式亦為恆正。

這個引理的證明很簡單，只要我們注意線性變換的性質就够了。對於任一恆正二次式經線性變換後仍為恆正二次式，且新的二次式的矩陣 (C) 可通過原矩陣 (A) 及變換矩陣 (B) 表達出來，其關係式為

$$C = B' A B. \quad (10)$$

上式中 B' 表 B 的轉置矩陣。若在上式中取 $B = A^{-1}$ ，則因為 A 為對稱矩陣，有 $A^{-1} = (A^{-1})'$ ，故

$$C = A^{-1} \cdot A \cdot A^{-1} = A^{-1}. \quad (11)$$

上式即表明了 A^{-1} 為恆正二次式經線性變換後所獲得的二次式的矩陣，因而 (A^{-1}) 所代表的二次式根據我們已說的線性變換的性質知此二次式亦必為恆正二次式。

現在回到我們所要討論的問題，即物體系的平衡穩定條件問題。我們用經典巨正則系綜分佈函數 ρ ^[4]，

$$\rho = \frac{1}{\prod_{i=1}^l N_i!} e^{-\zeta - \sum_{i=1}^l N_i \alpha_i - \beta E}, \quad (12)$$

其中 $\beta = \frac{1}{kT}$ ， $\alpha_i = -\beta \mu_i$ ， μ_i 為化學勢。

ζ 為 α_i ， β ， g_k 的函數，其關係式由下式決定：

$$e^\zeta = \sum_{(N_j)} \frac{e^{-\sum_{j=1}^l \alpha_j N_j}}{\prod_{j=1}^l N_j!} \int e^{-\beta E} dQ. \quad (13)$$

與前節相同，有

$$\bar{E} = \sum_{(N_j)} \frac{1}{\prod_{j=1}^l N_j!} e^{-\zeta - \sum_{j=1}^l a_j N_j} \int e^{-\beta E} E d\Omega = e^{-\zeta} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} e^{\zeta} \right) = -\frac{\partial \zeta}{\partial \beta}, \quad (14)$$

$$\text{及 } \bar{N}_i = \sum_{(N_j)} \frac{N_i}{\prod_{j=1}^l N_j!} e^{-\zeta - \sum_{j=1}^l N_j a_j} \int e^{-\beta E} d\Omega = e^{-\zeta} \left(-\frac{\partial}{\partial a_i} e^{\zeta} \right) = -\frac{\partial \zeta}{\partial a_i}, \quad (15)$$

$$\overline{E^2} = e^{-\zeta} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} (e^{\zeta}) = \left(\frac{\partial \zeta}{\partial \beta} \right)^2 + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial \beta^2}, \quad (16)$$

$$\overline{N_i N_j} = e^{-\zeta} \frac{\partial^2}{\partial a_i \partial a_j} (e^{\zeta}) = \left(\frac{\partial \zeta}{\partial a_i} \right) \left(\frac{\partial \zeta}{\partial a_j} \right) + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial a_i \partial a_j}, \quad (17)$$

$$\overline{N_i E} = e^{-\zeta} \frac{\partial^2}{\partial a_i \partial \beta} (e^{\zeta}) = \left(\frac{\partial \zeta}{\partial a_i} \right) \left(\frac{\partial \zeta}{\partial \beta} \right) + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial a_i \partial \beta}. \quad (18)$$

利用引理 1 的公式 (8)，若我們取 $\xi_1 = N_1$, $\xi_2 = N_2, \dots, \xi_l = N_l$, 及 $\xi_{l+1} = E$, 並應用上面 (14)–(18) 各式，則可得到

$$\begin{aligned} \left[\sum_{i=1}^l \lambda_i (N_i - \bar{N}_i) + \lambda_{l+1} (E - \bar{E}) \right]^2 &= \sum_{i,j=1}^l \lambda_i \lambda_j (\overline{N_i N_j} - \bar{N}_i \cdot \bar{N}_j) + \lambda_{l+1}^2 [\overline{E^2} - (\bar{E})^2] \\ &+ 2 \sum_{i=1}^l \lambda_i \lambda_{l+1} (\overline{N_i E} - \bar{N}_i \cdot \bar{E}) = \sum_{i,j=1}^l \lambda_i \lambda_j \frac{\partial^2 \zeta}{\partial a_i \partial a_j} + 2 \sum_{i=1}^l \lambda_i \lambda_{l+1} \frac{\partial^2 \zeta}{\partial a_i \partial \beta} \\ &+ \lambda_{l+1}^2 \frac{\partial^2 \zeta}{\partial \beta^2} = \sum_{i,j=1}^l \lambda_i \lambda_j \frac{\partial(-\bar{N}_j)}{\partial a_i} + \sum_{i=1}^l \lambda_i \lambda_{l+1} \left[\frac{\partial(-\bar{E})}{\partial a_i} + \frac{\partial(-\bar{N}_i)}{\partial \beta} \right] \\ &+ \lambda_{l+1}^2 \frac{\partial(-\bar{E})}{\partial \beta}. \end{aligned} \quad (19)$$

$$\text{在上式中} \quad \left. \begin{aligned} \frac{\partial(-\bar{N}_i)}{\partial a_i} &= \frac{\partial(-\bar{N}_i)}{\partial a_j} = \frac{\partial^2 \zeta}{\partial a_i \partial a_j}, \\ \frac{\partial(-\bar{N}_i)}{\partial \beta} &= \frac{\partial(-\bar{E})}{\partial a_i} = \frac{\partial^2 \zeta}{\partial a_i \partial \beta}. \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

(19) 式的一端為平方項，而另一端為 λ_i 的二次齊式，故知此二次齊式為恆正。用引理 2，必有

$$a_{11} = \left[\frac{\partial(-\bar{N}_1)}{\partial a_1} \right]_{\beta, a_1, a_2, \dots} > 0, \quad \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{\partial(-\bar{N}_1)}{\partial a_1} & \frac{\partial(-\bar{N}_1)}{\partial a_2} \\ \frac{\partial(-\bar{N}_2)}{\partial a_1} & \frac{\partial(-\bar{N}_2)}{\partial a_2} \end{vmatrix} = \frac{\partial(-\bar{N}_1, -\bar{N}_2)}{\partial(a_1, a_2)} > 0;$$

同樣有
$$\frac{\partial(-\bar{N}_1, -\bar{N}_2, -\bar{N}_3)}{\partial(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)} > 0, \dots, \frac{\partial(-\bar{N}_1, \dots, -\bar{N}_l)}{\partial(\alpha_1, \dots, \alpha_l)} > 0; \quad (21)$$

最後還有

$$\begin{vmatrix} a_{11} & \dots & a_{1n} \\ \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & \dots & a_{nn} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{\partial(-\bar{N}_1)}{\partial\alpha_1} & \dots & \frac{\partial(-\bar{N}_1)}{\partial\alpha_l} & \frac{\partial(-\bar{N}_1)}{\partial\beta} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial(-\bar{N}_l)}{\partial\alpha_1} & \dots & \frac{\partial(-\bar{N}_l)}{\partial\alpha_l} & \frac{\partial(-\bar{N}_l)}{\partial\beta} \\ \frac{\partial(-\bar{E})}{\partial\alpha_1} & \dots & \dots & \frac{\partial(-\bar{E})}{\partial\beta} \end{vmatrix} = \frac{\partial(-\bar{N}_1, \dots, -\bar{N}_l, -\bar{E})}{\partial(\alpha_1, \dots, \alpha_l, \beta)} > 0. \quad (22)$$

最後一個不等式可改寫為

$$\begin{aligned} \frac{\partial(-\bar{N}_1, -\bar{N}_2, \dots, -\bar{N}_l, -\bar{E})}{\partial(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_l, \beta)} &= \frac{\partial(-\bar{N}_1, \dots, -\bar{N}_l, -\bar{E})}{\partial(-\bar{N}_1, \dots, -\bar{N}_l, \beta)} \cdot \frac{\partial(-\bar{N}_1, \dots, -\bar{N}_l, \beta)}{\partial(\alpha_1, \dots, \alpha_l, \beta)} \\ &= -\left(\frac{\partial\bar{E}}{\partial\beta}\right)_{y_\lambda, \bar{N}_i} \frac{\partial(-\bar{N}_1, \dots, -\bar{N}_l)}{\partial(\alpha_1, \dots, \alpha_l)} > 0. \end{aligned} \quad (23)$$

利用 (21) 最末的不等式我們立即得到

$$-\left(\frac{\partial\bar{E}}{\partial\beta}\right)_{y_\lambda, \bar{N}_i} = kT^2 \cdot \left(\frac{\partial\bar{E}}{\partial T}\right)_{y_\lambda, \bar{N}_i} > 0, \quad \text{即} \quad \left(\frac{\partial\bar{E}}{\partial T}\right)_{y_\lambda, \bar{N}_i} > 0. \quad (24)$$

此式在系統的 N 為固定時，我們曾在上節中用正則系綜方法導出。在 y_λ 即為 V 的情形下，(24) 即為 $C_V > 0$ 。

再討論 (21)。用 $\alpha_i = -\beta\mu_i$ ，則 (21) 各式化為

$$\left(\frac{\partial\bar{N}_1}{\partial\mu_1}\right)_{y_\lambda, \beta, \mu_2, \dots} > 0, \quad \frac{\partial(\bar{N}_1, \bar{N}_2)}{\partial(\mu_1, \mu_2)} > 0, \dots, \frac{\partial(\bar{N}_1, \dots, \bar{N}_l)}{\partial(\mu_1, \dots, \mu_l)} > 0. \quad (25)$$

從引理 3 知 (25) 即表示矩陣 $\left[\left(\frac{\partial\bar{N}_i}{\partial\mu_j}\right)_{\beta, y_\lambda, \mu_k}\right]$ 所代表的二次式為恆正，則從引理 3 知道它的逆矩陣的二次式亦為恆正，又因為下面恆等式成立：

$$\sum_{j=1}^l \frac{\partial\bar{N}_i}{\partial\mu_j} \cdot \frac{\partial\mu_j}{\partial\bar{N}_k} = \delta_{ik} \quad \left(\delta_{ik} = \begin{cases} 1 & \text{當 } i = k \\ 0 & \text{當 } i \neq k \end{cases}\right). \quad (26)$$

上式即表明了 $\left[\left(\frac{\partial\bar{N}_i}{\partial\mu_j}\right)\right]$ 的逆矩陣為 $\left[\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial\bar{N}_j}\right)_{T, y_\lambda, \bar{N}_k}\right]$ ，因此由引理 2, 3，就有

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial\bar{N}_1}\right)_{y_\lambda, T, \bar{N}_2, \dots} > 0, \quad \frac{\partial(\mu_1, \mu_2)}{\partial(\bar{N}_1, \bar{N}_2)} > 0, \dots, \quad \frac{\partial(\mu_1, \dots, \mu_l)}{\partial(\bar{N}_1, \dots, \bar{N}_l)} > 0. \quad (27)$$

上式一共有 l 個不等式，再加上不等式 (24)，一共為 $l+1$ 個不等式，這 $l+1$ 個不等式即為物體系的平衡穩定的普遍條件。在化學純的物體系時，上述的平衡條件即簡化為

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T, y_\lambda} > 0 \quad \text{及} \quad \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_{y_\lambda, \bar{N}} > 0.$$

四. 壓縮係數的討論

在熱力學的理論中除了上面 $l+1$ 個不等式外，還有不等式 $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T, N} < 0$. 至於在統計物理中是否可以直接導出 $\frac{\partial \bar{Y}_\lambda}{\partial y_\lambda}$ 的條件來呢？我們可以看到關於 $\bar{Y}_\lambda$ 的漲落式為^[4]

$$\overline{(Y_\lambda - \bar{Y}_\lambda)^2} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \bar{Y}_\lambda}{\partial y_\lambda} - \frac{\partial \bar{Y}_\lambda}{\partial y_\lambda} \right), \quad (28)$$

上式中

$$\left(\frac{\partial Y_\lambda}{\partial y_\lambda}\right)_\beta = \int \frac{\partial^2 E}{\partial y_\lambda^2} \cdot e^{-\Psi - \beta E} d\Omega. \quad (29)$$

由此可見要用漲落公式直接討論 $\frac{\partial \bar{Y}_\lambda}{\partial y_\lambda}$ ，就必須計算出 $\frac{\partial \bar{Y}_\lambda}{\partial y_\lambda}$ ，而這就要求知道 E 與 y_λ 的函數關係或至少是這些函數的特性。但普遍說來， E 與 y_λ 的函數有什麼特性我們還不十分明確，因而要用 (28) 來討論 $\left(\frac{\partial \bar{Y}_\lambda}{\partial y_\lambda}\right)$ 是很困難的；並且，一般說來對於某些參量 y_λ 的選擇，並不排斥有 $\frac{\partial \bar{Y}_\lambda}{\partial y_\lambda} < 0$ 的可能性。不過如果我們僅限於具有廣延量性質的參量 y_λ ，對於這個 y_λ 說來有 $\frac{\partial \bar{Y}_\lambda}{\partial y_\lambda} > 0$ 。但是 $\left(\frac{\partial \bar{Y}_\lambda}{\partial y_\lambda}\right) > 0$ 並不是獨立的平衡穩定條件，而事實上可以利用廣延量的特性，由前述的 $l+1$ 個不等式推導而出。至於在宏觀上具有廣延量的性質的參量 y_λ 與不具有這種性質的參量 y_λ ，在微觀上與能量 E 的關係上有什麼不同，對於這點我們現在還不是十分清楚。因此，我們只用與宏觀特性的比較來看出在統計物理中應作某些相應的肯定。為了明確起見，我們只選取均勻的只具有一個參量 $y_\lambda = V$ 的系統。從熱力學中很明顯看到，當強度量 p 和 T 保持不變，而廣延量 V 增加 λ 倍時， $\bar{E}$ 和 $\bar{N}$ 也相應地增加 λ 倍，即 $\bar{E}$ 和 $\bar{N}$ 都為 V 的一次齊函數。在統計物理學的變數中， β, α_i 為強度量， $\bar{E}, \bar{N}_i$ 和 $y_\lambda = V$ 是廣延量。從統計物理學公式 (14), (15) 及下式^[4]

$$p = -e^{-\zeta} \int \frac{\partial E}{\partial V} e^{-\beta E} d\Omega = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \zeta}{\partial V}, \quad (30)$$

我們看出 ζ 必須為 V 的一次齊次函數¹⁾。因此我們可從齊次函數的歐勒定理得

$$\zeta = V \left(\frac{\partial \zeta}{\partial V} \right)_{\beta, \alpha_i}; \quad (31)$$

1) 我們可以把 (14), (15), (30) 當作決定 ζ 的偏微分方程，而把 $\bar{E}$ 和 $\bar{N}_i$ 設為已知的對於 V 的一次齊次函數，且 p 只能是強度量，因此從這三個方程就決定了 ζ 必須是 V 的一次齊次函數。

將 (30) 代入, 得

$$\zeta = \beta V p. \quad (32)$$

用統計物理學中關於熵的表達公式^[4]

$$S = k \left(\zeta - \beta \frac{\partial \zeta}{\partial \beta} - \sum_{i=1}^l \alpha_i \frac{\partial \zeta}{\partial \alpha_i} \right), \quad (33)$$

把 (14), (15), (32) 代入, 得

$$S = k \beta (pV + \bar{E} - \sum_{i=1}^l \mu_i \bar{N}_i). \quad (34)$$

上式可寫為

$$G = \sum \mu_i \bar{N}_i = \bar{E} - TS + pV. \quad (35)$$

此式即為熱力學中已知的公式.

從 (32) 出發, 有

$$d\zeta = d(\beta V p) = pV d\beta + V\beta dp + p\beta dV. \quad (36)$$

又因

$$d\zeta = \frac{\partial \zeta}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \zeta}{\partial V} dV + \sum_{i=1}^l \frac{\partial \zeta}{\partial \alpha_i} d\alpha_i = -\bar{E} d\beta + \beta p dV - \sum_{i=1}^l \bar{N}_i d\alpha_i. \quad (37)$$

令以上兩式相等, 並將 $\bar{N}_i$ 簡寫為 N_i , 得

$$V\beta dp = -(\bar{E} + pV) d\beta - \sum_{i=1}^l N_i d\alpha_i. \quad (38)$$

這個式子相當於熱力學中的吉布斯關係式^[7].

在 (37) 的兩端各加 $d\left(\sum_{i=1}^l N_i \alpha_i\right)$, 得

$$d\left(\zeta + \sum_{i=1}^l N_i \alpha_i\right) = -\bar{E} d\beta + \beta p dV + \sum_{i=1}^l \alpha_i dN_i. \quad (39)$$

上式的左端為全微分, 故有下面關係式:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial N_i}\right)_{\beta, N_j, V} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \alpha_i}{\partial V}\right)_{\beta, N_j}. \quad (40)$$

從 (38) 出發, 又可得到

$$V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T, N_j} = - \sum_{i=1}^l \frac{1}{\beta} N_i \left(\frac{\partial \alpha_i}{\partial V}\right)_{T, N_j} = - \sum_{i=1}^l N_i \left(\frac{\partial p}{\partial N_i}\right)_{T, N_j, V}. \quad (41)$$

在上式後面一個等號中, 我們應用了關係式 (40).

再從 (38), 又可得到

$$V \left(\frac{\partial p}{\partial N_i}\right)_{T, V, N_k} = - \frac{1}{\beta} \sum_{i=1}^l N_i \left(\frac{\partial \alpha_i}{\partial N_i}\right)_{T, V, N_k}.$$

用 $\alpha_i = -\beta\mu_i$, 則上式化爲

$$V \left(\frac{\partial p}{\partial N_j} \right)_{T, V, N_k} = \sum_{i=1}^l N_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j} \right)_{T, V, N_k}. \quad (42)$$

用 $-V$ 乘 (41), 並把 (42) 代入, 得

$$-V^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T, N_j} = \sum_{i,j=1}^l N_i N_j \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j} \right)_{T, V, N_k} > 0. \quad (43)$$

最後一式所以大於零, 是因為在等式的右端相當於以 $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j} \right)$ 爲係數的二次齊式的值, 因此根據上節所求出的平衡穩定條件 (27), 必有等式的右端大於零. 因此就有

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T, N_1, \dots} < 0. \quad (44)$$

所以我們看到, 對於 $\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right) < 0$ 的條件並不是獨立的, 而是已包含在 (27) 中了. 在物體系爲化學純的情況下, (43) 簡化爲

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T, N} V^2 = N^2 \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T, V}. \quad (45)$$

在這時我們看到, $\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T, N} < 0$ 與 $\left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T, V} > 0$ 是相當的. 關於最後這個式子, 在王竹溪先生的書中也有類似的證明^[8].

最後, 在這裏謹向指導與幫助我寫作本文的老師王竹溪教授致以深切的謝意.

參 考 文 獻

- [1] Gibbs, J. W., *Collected Works* Vol. I, pp. 55—134, Longmans, 1928.
- [2] Planck, M., *Treatise on Thermodynamics*, § 169, § 217.
- [3] Wang, J. S. (王竹溪), "Thermodynamics of Equilibrium and Stability", 中國物理學報, 7 (1948) 132—175).
- [4] 王竹溪, "統計物理學導論", 第二章 §14, §16, §20 (即將出版).
- [5] 王竹溪, "熱力學", 第六章 §45.
- [6] 同前書, 第五章 §33.
- [7] 同前書, 第五章 §35.
- [8] 見 "統計物理學導論", 第四章 §26.

THE DERIVATION OF THE CONDITIONS OF STABILITY OF THERMODYNAMICAL EQUILIBRIUM BY THE METHOD OF STATISTICAL MECHANICS

LIU CHIH-PING

(Faculty of Physics, Peking University)

The conditions of stability of thermodynamical equilibrium are derived by the method of statistical mechanics based on the formula of fluctuations. In the case of a chemically pure substance, the formula of energy fluctuation based on canonical ensemble

$$\overline{(E - \bar{E})^2} = - \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_{y_k} = k T^2 \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_{y_k}$$

is used with the result

$$C_v = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_v > 0.$$

This is the required condition of stability.

In the case of a homogeneous system consisting of l independent components the formula of fluctuation of energy and of the number's of molecules of different kinds are used yielding the result

$$C_v > 0, \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \bar{N}_1} \right)_{T, V, \bar{N}_k} > 0, \frac{\partial(\mu_1 \mu_2)}{\partial(\bar{N}_1 \bar{N}_2)} > 0, \dots, \frac{\partial(\mu_1 \dots \mu_l)}{\partial(\bar{N}_1 \dots \bar{N}_l)} > 0.$$

These are the yield conditions of stability.

Finally, the condition of stability $\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T, N} < 0$ is investigated from the homogeneity relation of extensive quantities

$$\bar{E} - TS + pV = \sum \mu_i \bar{N}_i.$$