

物理化学力学进展

本书编委会

责任编辑：陈一心

*

湖南科学技术出版社出版发行

(长沙市展览馆路8号)

湖南省新华书店经销 湖南省新华印刷二厂印刷

*

1990年7月第1版第1次印刷

开本：787×1092毫米 1/16 印张：10 插页：1 字数：248,000
印数：1—1,200

ISBN 7—5357—0743—2

0·80 定价：4.40元

地科90—54

物理化学力学进展

一九九〇年卷

目 录

关于在高Tc超导铜氧化物中的低场微波吸收(英文).....	赵敏光、肖季驹(1)
热力学定律的状态场论:(IV)一个新创的热力学第二定律,耦合律的共端过程的 不等式组.....	刘叔仪(6)
最大信息原理及非平衡态热力学的一种新理论体系(英文).....	罗久里(26)
分子核运动的局域非阿贝尔规范变换:玻恩规范群与赝电磁场(英文)	李博德、张永铎(40)
CFCI ₃ 的量子化学从头算研究.....	黄明宝、S. 鲁内尔(48)
低温下聚丁二烯反常热导的新解释.....	彭景翠、刘玉立(52)
竹红菌乙素光敏氧化四甲基取代尿酸反应的研究.....	王志军、蒋丽金(60)
断裂表面分维和材料韧性反变化关系的分析.....	龙期威、张守著(67)
完全化学反应场假设.....	颜达予(72)
铝在高锰酸钾溶液中交流电解着色的研究	周作祥、戴金祥、王永庆、曹金兰、王春明(76)
等效夸克质量和夸克凝聚.....	刘觉平(81)
热力学两个卡诺原理之推论的对比评析.....	刘叔仪、王美英(96)
TS和PTS的超薄膜.....	何平笙、白建民、陈昕(114)
应变软化材料的粘弹性断裂力学.....	张淳源(119)
准一维卤素桥接混合价金属化合物中的光感应吸收(英文).....	彭景翠、杨钊(127)
一种修正的理性方法建立轴对称实体回转杂交应力有限元.....	田宗湫、田宗若、谢剑璠(135)
抗癌活性喹啉新衍生物的结构.....	曾广赋、孝延文、郭德良、颜达予(145)
五氯化钼分子结构的光谱研究.....	曾广赋、席时权、马玲、王翠英、李来明(150)

On the Low-Field Microwave Absorption in High-Tc Superconducting Copper-Oxides

Zhao Min-guang*

(Centre of Theoretical Physics, Chinese Centre of Advanced Science and Technology, Beijing, Institute of Solid State Physics, Sichuan Normal University, Chengdu 610066, P. R. China)

G.G. Siu

(Department of Applied Science, City Polytechnic of Hong Kong, Hong Kong)

Abstract

The observed low-field microwave absorption below T_c in high- T_c superconducting cuprates is discussed. It is found that the theory based on the granular structure of the ceramic oxides, which interprets the signal as a nonresonant microwave absorption, has difficulty to give a reasonable explanation to the experimental facts. On the other hand, the conjecture of $Cu^{2+} - Cu^{2+}$ pairing faces the question why these usual non-frozen copper pairs does not exhibit themselves above T_c . Further study along the direction of $Cu^{2+} - Cu^{2+}$ pair model should be carried out.

In ESR measurements, all high- T_c superconducting (SC) cuprates exhibit a large peak at very low field, which develops abruptly at temperature T_c . On the contrary, the spin resonance signal of Cu^{2+} does not have any anomalous behavior in the same temperature region. The position of the peak is temperature-independent but its height has a precipitous fall as the temperature approaches T_c from below. This is the low-field or zero-field microwave absorption reported recently (Durny et al. [1], Bhat et al. [2], Stankowski et al. [3], Blazey et al. [4], Khachatryan et al. [5], Sastry et al. [6], Zhao et al. [7-9]). It is noted that it is essential to distinguish between the low-field absorption from the zerofield

* Permanent address: Institute of Solid State Physics, Sichuan Normal University, Chengdu 610066, P.R. China.

本文于1989年3月15日收到。

absorption minimum (Pakulis and Osada [10], Karim et al. [11]) and only the former will be dealt with in this letter. Although most research groups take it as the characteristic of the superconducting phase, there are two types of interpretations for the phenomenon. The first treats it as a nonresonant microwave absorption which is associated with bulk properties of the porous granular SC copper oxides. The second regards it as a usual spin-resonance microwave absorption which is related to the copper d-electron triplet states. The purpose of this letter is to show that the observed phenomenon in granular SC copper oxides cannot readily be explained by the first interpretation and further study along the direction of the second should be carried out.

Some researchers correlate the absorption peak with the oscillation period of Josephson junctions, and the absorption peak and its fluctuating slope are thus related to a size distribution of Josephson circuits in the SC cuprates, cavities or clusters (Stankowsky et al. [3], Blazey et al. [4]). Based on the fundamental equation for the Josephson periodicity in the macroscopic quantum interference: $\Phi/\Phi_0 = n$, where Φ and Φ_0 are the total magnetic flux through the circuit and the fluxoid respectively, n is integer, it is possible to estimate the circuit area from the magnetic field. However, the estimates based on this theory is not convincing. The cavity area for Y-Ba-Cu-O specimen has been measured by using an image analyser and a distribution of cavity area given (Chen et al. [12]). Stankowski et al's Y-Ba-Cu-O specimen ($T_c = 91\text{K}$) is similar to Chen et al's specimen A ($T_c = 90\text{K}$), which has shallow and nearly homogeneous cavity with the most probable area of $38\text{ }\mu\text{m}^2$ which is two orders of magnitude larger than the average circuit area corresponding to the absorption position $B = 50\text{G}$ ($\sim 0.414\text{ }\mu\text{m}^2$). So the Josephson circuit area cannot be interpreted as cavity area. If the circuit area is taken as cluster area, it is found that the average cluster size is smaller than that measured by transmission electron microscope. It has thus been concluded that the large SC particles are composites of SC clusters (Blazey et al. [4]). This Josephson weak-link model is based on the conjecture that Josephson junctions exist within the grains of bulk YBCO, probably at the twinning boundaries (Deutscher and Muller [13]). Recent experimental results favor that the weak-links reside at the grain boundaries rather than at the twinning boundaries (Peterson and Ekin [14]) and hence, make the conjecture doubtful. Furthermore, a serious problem for this granular-property based theory will inevitably arise when a single SC crystal also exhibits the low-field microwave absorption (Karim et al. [11], Mehran et al. [15]) and the Bi-Sr-Ca-Cu-O single crystal is twinfree.

The ordinary ESR measurements show that the low-field signal is not very different from the usual ones and might be taken as spin-resonance microwave absorption. This low-field spin-resonance absorption is not a unique feature of the SC cuprates. In a single crystal of $\text{Cu}^{2+}:\text{LiNbO}_3$, the low-field peak appears

when the doping is relatively heavy (3wt%). The same phenomena occur for Cr^{3+} : LiNbO_3 , where the low-field peak disappears when doping is light (0.05wt%) and appear in heavy doping. Based on the similarity of the low-field signal of the SC cuprates to that of Cu^{2+} : LiNbO_3 and Cr^{3+} : LiNbO_3 , it is proposed that the Cu^{2+} - Cu^{2+} pairing mediated by an O^{2-} ion could be the origin of the low-field absorption of SC cuprates (Zhao et al. [7-9]). This conjecture emphasizes the crucial role of the copper ions, which is consistent with the experimental results that the copper free SC materials such as SC Nb powder and polycrystalline V, Si do not exhibit any low-field absorption (Durny et al. [1], Blazey et al. [4]).

The Cu^{2+} - Cu^{2+} pair resonance absorption conjecture was supported by the ESR measurement by Sastry et al. [6]. In fact, the pair resonance condition is

$$\nu = D \pm g\beta H \quad (1)$$

hence

$$\nu_1 = D + g\beta H_1 \quad (2)$$

$$\nu_2 = D - g\beta H_2 \quad (3)$$

Substituting the experimental values ($g \approx 2.2$, $H_1 \approx 20\text{G}$, $H_2 \approx 40\text{G}$) into Eqs. (2) and (3), then we obtain

$$\nu_1 - \nu_2 \approx 0.4\text{GHz}$$

which is in good agreement with the experimental (0.4GHz)[6].

The Cu ion pair conjecture is essentially similar to one that the copper dimers of Cu^{2+} - Cu^{4+} are responsible for the low-field signal, which is based on the similarity of the SC low-field signal to that of the copper acetate (Sastry et al. [6]). Neutron diffraction has revealed no dimer structure and hence, there is no frozen copper pairs. The conjecture of Cu^{2+} - Cu^{2+} pairing faces the question why these usual non-frozen copper pairs does not exhibit themselves above T.

The Cu^{2+} spin 1/2 resonant signal might be irrelevant due to the fact that the signals appeared in all Y-Ba-Cu-O samples are attributed to impurity phase (Bowden et al. [17], Durny et al. [1]) and it is unable to observe strong ESR signal from the spin 1/2 Cu^{2+} ions in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (Mehran et al. [15]). In contrast with these, ESR measurements by H. Murriets et al. [18] and De [19] show that ESR signals were due to Cu^{2+} ions in the superconducting phase. The low-field resonance signal, if originated from some kind of Cu ion pairs, cannot be associated with the RVB pairs due to its low developing temperature. The formation of pairs might be related to charge disproportionation, manifested by $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$ ratio. The correlated valence fluctuation model (Liang [16]) provides a possibility of formation of Cu ion pair by Coulombic interaction mediated by Cu^{3+} . However, this is the pair of charges in neighbouring Cu-O planes and the model is thus needed to be modified to explain SC Bi-Sr-Ca-Cu-O or Tl-Ba-Ca-Cu-O where there is no Cu_1 plane sandwiched between Cu_2 planes. In summary, the discussion shows that the Josephson junction model is

inconsistent with experimental facts and the copper-ion pair conjecture has to be considered further to be compared with experimental results.

Reference

- [1] Durny R., Havtala J., Ducharme S., Lee B., Symko O. G., Taylor P. C., Zheng D. J. and Xu, J. A., *Phys. Rev. B*, 36 2361-3 (1987).
- [2] Bhat S. V., Ganguly P., Ramakrishnan T. V. and Rao C. N., *R. J. Phys. C*, 20 L559-63 (1987).
- [3] Stankowski J., Kahol P. K., Dalal N. S. and Moodera J. S., *Phys. Rev. B*, 36 7126-8 (1987).
- [4] Blazey K. W., Muller K. A., Bendorz J. G., Berlinger W., Amoretti G., Buluggiu E., Vera A. and Maticotta F. C., *Phys. Rev. B*, 36 7241-3 (1987).
- [5] Khachatryan K., Weber E. R., Tejedor P., Stacy A. M. and Portis A. M., *Phys. Rev. B*, 36 8309-14 (1987).
- [6] Sastry M. D., Dalvi A. G. I., Babu Y., Kadam R. M., Yakhmi J. V. and R. M., *Nature* 330 49-51 (1987).
- [7] Zhao Min-Guang and Yan Qi-Li, *Phys Rev B* 39, 862-4 (1989).
- [8] Zhao Min-Guang, Zhao Xiao-Ning, and Zeng Xiao-Lan, *Z. Physik*, B 72, 256 (1988).
- [9] Zhao Min-Guang, Zhao Xiao-Ning, and Zeng Xiao-Lan, *Z. Physik*, B 73, 1 (1988).
- [10] Pakulis E. J. and Osada T., *Phys Rev B* 37 5940-2 (1988).
- [11] Karim R., Oliver S. A., Vittoria C., Widom A., Balestrino G., Barbenera S. and Paroli P., *Phys Rev B* 39 797-800 (1989).
- [12] Chen D. L., Pang D. X., Yang Z. G., Kong S., Wang L. T., Yang K. and Qiao G. W., *J. Phys. C: Solid State Phys.* 21 L271-6 (1988).
- [13] Deutscher G. and Muller K. A., *Phys Rev Lett* 59 1745 (1987).
- [14] Peterson R. L. and Ekin J. W., *Phys Rev B* 37 9849-51 (1988).
- [15] Mehran F., Barnes S. E., Chandrashekhar G. V., McGuire T. R. and Shafer M., *W Solid State Commun.* 67 1187-9 (1988).
- [16] Liang W. Y., *J Phys. C: Solid State Phys.* 20 L571-6 (1987).
- [17] Bowden G. J., Elliston P. R., Wan K. T., Dou S. X., Easterling K. E., Bourdillon A., Sorrell C. C., Cornell B. A. and Separovic F. *J Phys C: Solid State Phys* 20 L545-2 (1987).
- [18] H. Murriets, G. Aguilars, J. Ramirez, T. ARachi, R. A. Barrio, R. Escudero and J. Rubio, *J. Phys. C*, 21, 4999 (1988).
- [19] D. K. De, *J. Phys. C*, 21, 4481 (1988).

关于在高T_c超导铜氧化物中的低场微波吸收

赵 敏 光

(中国高等科学技术中心理论物理分中心, 北京
四川师范大学固体物理所, 成都)

肖 季 驹

(香港城市理工学院应用科学系)

摘 要

本文讨论了高温超导铜氧化物在低于T_c温度下的低场微波吸收。发现:把讯号解释为非共振吸收的颗粒性结构的理论,难以对实验事实给出合理的解释。另一方面,Cu²⁺-Cu²⁺配对的观点虽能解释现有实验,但面临一个疑问:在T_c以上温度,为什么这些平常的非冻结铜离子对不出现?因此有必要沿着Cu²⁺-Cu²⁺对模型的方向作进一步的研究。

热力学定律的状态场论: (IV) 一个新创的热力学第二定律, 耦合律的共端过程不等式组

刘 叔 仪

(中国科学技术大学)

摘 要

因为在[9]文中未用任何热力学第二定律, 只用状态场论方法与热力学第一定律(可逆绝热: $dE = \delta Q_R - \delta A_R = -\delta A_R$), 本文作者证明了:

有某一个在绝热过程($\delta Q_R = 0$)中守恒($dS = 0$) } [9]文

而其他性质不明的态函数 S 存在, 称为熵, }

所以: 可新创一个热力学第二定律, 其律文中

可以用熵, 故[11]文中研创出了一个新的第二定律, 即:

耦合律: 单纯物系不能由低熵态趋于高熵态而又同时放出热量。

[11]文

由此证明了:

定义为($\xi = \delta Q_R/dS$)的可逆耦合热 ξ 是一个数值为非负的态函数, 称为绝对温标 T : $T \equiv \xi = \frac{\delta Q_R}{dS} \geq 0; \delta Q_R \leq T dS$

[11]文

这奠定了可逆过程第二定律的定量基础;

本文的目的是在第一定律与以上基础上处理不可逆过程。本文与迄今任何传统理论都不同的是:

将不可逆过程的问题 归入以下的两步处理:

(本文)

第一步: 先建立“共端过程”理论, 得到:

[共端过程(定理1)]: 中间轨迹不在平衡态坐标(如 V, p)空间 Ω^I 之内的经典不可逆微过程 $d\mathbf{r}$ 的初终两个平衡态(i, j)之间有一个独一无二的微可逆过程 $d\mathbf{r} \subset \Omega^I$, 两者配成一对共端过程 $\{d\mathbf{r}, d\mathbf{r}\}$ —两者共(i, j)两态而 $d\mathbf{r}$ 的中间过程在 Ω^I 之外。

[共端条件]: $dy = dy; d\Phi = d\Phi$

$$\text{如: } dp = dp; dE = dE;$$

$$dV = dV; \dots dS = dS; \dots$$

$$[\text{共端过程(定理2)}]: (\delta Q_R - \delta Q) = (\delta A_R - \delta A)$$

$$(\delta Q_R, \delta A_R, dS); (\delta Q, \delta A, dS) \text{ 为 } d\mathbf{r}, d\mathbf{r} \text{ 的(热, 功, 熵变)}.$$

$$\left. \begin{array}{l} [\text{绝功过程}] \text{ 如恒容物态过程} \\ [\text{等功过程}] \text{ 如恒压物态过程} \end{array} \right\} \text{ 两者都不服从热 } \left(dS > \frac{\delta Q}{T} \right),$$

$$\text{温熵变不等式}$$

$$[\text{不等功共端作功过程(定理2)}]:$$

$$(\delta Q_R - \delta Q) = (\delta A_R - \delta A) \neq 0;$$

第二步: 用耦合律处理不等功共端作功过程得到:

$$[\text{不等功共端作功过程的不等式组}]:$$

$$\left\{ \begin{array}{l} dS > \frac{\delta Q}{T}; \delta Q_R > \delta Q; \delta A_R > \delta A; \\ \Delta S_T > \frac{Q_T}{T}; Q_{RT} > Q_T; A_{RT} > A_T; \\ 0 > \frac{Q_S}{T}; 0 > Q_S; A_{RS} > A_S. \end{array} \right\} \eta_R > \eta_{IR},$$

〔单纯物系不等功共端作功过程的不完全熵变不等式〕:

$$\left(dS > \frac{\delta Q}{T} \right) \begin{array}{l} \text{与现象矛盾的,} \\ \text{被耦合律排除的} \\ \text{纯数学不等式} \end{array} \begin{array}{l} \text{(正的)} \\ \text{(负的)} \end{array} \left(\frac{\delta Q}{dS} \right) > \frac{\delta Q}{T},$$

〔单纯物系热力学第二定律所须经受的考验〕: 任何能给出单纯物系熵变不等式的热力学第二定律都必须自己能排除这个不等式中的矛盾;

〔与(克劳休斯—卡诺)传统理论的比较〕: (1) 耦合律的十个不等式中前三个微过程不等式实际上是本文首次证明出的; 其余七个不等式, 出自本文的共端过程理论; 但不可逆卡诺原理属于(克—卡)的热机理论体系; 由耦合律的可逆熵变公式不难推出可逆卡诺原理。因而在公式推演中, (克—卡)理论的两个卡诺原理, 是耦合律的两个特况; 在现象上, 卡诺原理的热机效率上限, 对恒温作功过程的热量给出一个禁律, 这个禁律就是耦合律的相应特况。

(2) (克—卡)理论给不出传统熵变不等式[11]:

$$\left(\begin{array}{l} \text{第一定律; } dS = \frac{\delta Q_R}{T}; \\ \eta_R > \eta_{IR} \end{array} \right) \text{ 给不出 } \left(dS > \frac{\delta Q_{IR}}{T} \right);$$

〔总结〕: 本文倾向于认为熵变不等式的理论只能按下列程序得到下列结果:

$$\left[\begin{array}{l} \text{第一定律;} \\ dS = \frac{\delta Q_R}{T}; \\ \text{耦合律} \end{array} \right] \left[\begin{array}{l} \text{共端过} \\ \text{程的两} \\ \text{个定理} \end{array} \right] \Rightarrow \left[\begin{array}{l} \text{单纯物系} \\ \text{不等功共} \\ \text{端作功} \\ \text{过程的} \end{array} \right] \left(dS > \frac{\delta Q}{T} \right) \supset \left[\begin{array}{l} \text{(正的)} \\ \left(\frac{\delta Q}{dS} \right) > \frac{\delta Q}{T} \end{array} \right],$$

到此, 耦合律对单纯物系的可逆与不可逆过程的处理已两部俱成, 并作了经典推广到复杂系统。耦合律不但是一个新的热力学第二定律, 而且它的创建与推演过程为经典热力学补

充了一些新的知识和概念。

耦合律的建成应归因于两种科学实体,即:包括(克劳休斯—卡诺)理论在内的,前人在过去一百几十年内奠定的经典热力学基础与本文作者创始于1979年的热力学状态场论[1]—[11],本文共端过程 $\{d\mathbf{r}; d\mathbf{r}\}$ 的两个定理也起了重要作用。

作者指望热力学状态场论与耦合律将有助于其他重大热力学问题的研究进展与应用。

预备概念与符号定义

本文涉及的《传统经典热力学》概念请见理工大学本科的《热力学》,《物理化学》,《化学热力学》…等读物;本文所用的《热力学状态场论》[1]—[11],是一种“非传统经典热力学”,本文中涉及到的热力学状态场论概念与符号定义如次:

(1) **热力学单值状态变量** $(y_1 y_2 \cdots y_f \cdots y_n)$ 这是 n 个平衡态性质,在物系每一个平衡态上,每一个 y 都具有能作实验重演的单一数值,如静流压物系的 $(V, p, T) = \text{平衡}$ (体积,压强,温度);

(2) **热力学卡氏坐标系** $(y_1 y_2 \cdots y_f)$ n 个单值变量中,只有 f 个是独立的,用以作一个卡氏坐标系:

$$\begin{cases} (y_1 y_2 \cdots y_f), \text{如}(V, p); \\ \text{约定: 用作向量分量时, } y \text{ 不带量纲。} \end{cases}$$

(3) **热力学平衡“状态空间”** Ω^f 热力学卡氏坐标所描写的空间 Ω^f 称为状态空间,内中的一个点子,或其点位矢 $\mathbf{r}$ 描写物系的一个平衡态;

状态空间: $\Omega^f = (y_1 y_2 \cdots y_f) \text{空间} \equiv SP(y_1 y_2 \cdots y_f)$;

如: $\Omega^2 = SP(V, P)$;

平衡态: 不自动随时间改变的状态,称为平衡态;

$$\mathbf{r} = [y_1 y_2 \cdots y_f] = (\text{平衡态}) \subset \Omega^f;$$

如: $\mathbf{r} = [V, p] = (\text{平衡态}) \subset SP(V, p)$.

(4) **热力学态函数** $\Phi(y_1 y_2 \cdots y_f) \equiv \Phi(\mathbf{r})$ 单值状态变量 $(y_1 y_2 \cdots y_f)$ 的单值连续可微分函数 Φ 称为态函数:

$$\Phi = \Phi(y_1 y_2 \cdots y_f) \equiv \Phi(\mathbf{r});$$

如: $\Phi = E$ (内能); H (焓); S (熵); …

态函数的物理开拓 因为态函数 Φ 是状态属性,所以,哪里有平衡态,哪里就有态函数。故:

如知某 $\Phi_1(y_1 y_2)$ 存在,则一切 $\Phi_i(y_1 y_2 \cdots y_f)$ 存在;经典热力学的态函数的存在证明常用 (V, p) 平面。

(5) **经典热力学“过程”** 状态 $(\mathbf{r})$ 的变化 $(d\mathbf{r}, \cdots \cdots d\mathbf{r} \cdots)$ 称为过程。经典热力学过程的表达须用两种向量定义:

[向量定义1] 定向点偶,称为向量,

$$\left(\begin{array}{c} \cdot b \\ \cdot a \end{array} \right),$$

中间开直线段不属于向量;

[向量定义2] 定向直线段 $(\overrightarrow{a} \text{---} \overrightarrow{b})$ 称为向量。

(6) **经典不可逆过程** 这是专指初终两个平衡态 (i, j) 之间的非平衡过程, $(i \text{---} j)$ (i, j) 两态在平衡状态空间 Ω^f 之内,而中间非平衡过程 $(\text{---} \text{---} \text{---})$ 则在 Ω^f 之外,而且轨迹为

不知, 只知它有过程热量 (δQ ; Q), 功量 (δA ; A); 状态属性总变化量 (dy , Δy ; $d\Phi$, $\Delta\Phi$)。这样的过程恰好可以用 Ω^I 内的点偶矢量 ($d\mathbf{r}$; $\Delta\mathbf{r}$) 来描写, 如:

$$d\mathbf{r}: \lim_{j \rightarrow i} \left[\begin{array}{c} \delta Q_i \quad \delta A_i \\ \delta Q_j \quad \delta A_j \end{array} \right], \begin{array}{l} (i, j) \subset \Omega^I \\ (i, j) \not\subset \Omega^I \end{array}$$

$d\mathbf{r}$ 的特点 它的中间非平衡过程在 Ω^I 之外, 它的 (i, j) 两态之间的独一无二的开直线段是在 Ω^I 之内, 是空着的。

有限不可逆过程 $\Delta\mathbf{r}$ 其热功为 Q , A ; $\Delta(\quad) = (\text{状态属性变化})$ 。

(7) **可逆过程**——无限慢的有二向重演性的过程。其中间态为准平衡态, 与平衡态只有无限小的差别, 可不计, 则微可逆过程由 Ω^I 之内的微定向直线段 $d\mathbf{r}$ (向量定义2) 代表:

$$d\mathbf{r}: \lim_{j \rightarrow i} \left[\begin{array}{c} \delta Q_R; \delta A_R \\ \delta Q_R; \delta A_R \end{array} \right] \subset \Omega^I;$$

因为 $\pm d\mathbf{r}$ 重合, 故过程能二向重演;

有限可逆过程 $[VC]^b$ ——这是由无限多个 $d\mathbf{r}$ 连续相接成的矢练 (Vector Chain) 所定的过程:

$$[VC]^b = VC \int_a^b d\mathbf{r} = (\text{矢练图形}) \approx \overrightarrow{ab} \subset \Omega^I;$$

$\because d\mathbf{r}$ 为可逆, $\therefore [VC]^b$ 为可逆。

$(Q_R, A_R) = (\text{有限可逆过程热与功})$ 。

(8) **共端过程 $\{d\mathbf{r}, d\mathbf{r}\}$** $d\mathbf{r}$ 的 (i, j) 两态在 Ω^I 之内的空着的独一无二的开直线段, 恰好可以用一个单一的与 $d\mathbf{r}$ 共 (i, j) 两端点态的 $d\mathbf{r}$ 填上, 这构成一对 {不可逆; 可逆} 微共端过程——这是本文特有的状态场论基础。

(9) **单纯物系** 这是指单相单组份在平衡态与准平衡态下内场均匀的闭系。

§ I 绪 论

(一) 耦合律的来由

耦合律出自作者创始于1979年的《热力学状态场论》[1]……[9][10][11]。[9]文中只用热力学第一定律而未用任何第二定律就证明了:

$$\left. \begin{array}{l} \text{有某一个在可逆绝热曲线上守恒的} \\ \text{态函数存在, 称为熵}(S), \text{满足:} \\ \delta Q_R = 0 \text{ 时 } dS = 0; \\ S \text{ 的其他情况不知.} \end{array} \right\} \quad (A)$$

这是“第一定律的定性熵存在定理”, 由此有:

$$\left. \begin{array}{l} \text{可以新创一个热力学第二定律其律文} \\ \text{中可以名正言顺地提到熵.} \end{array} \right\} \quad (B)$$

而在第一、二两定律的基础上去完成 S 的全部理论, [11] 文中据此研创出一个新第二定律, 称为耦合律:

 * 耦合律：单纯物系不能由低 *
 * 熵态趋于高熵态而又同时 *
 * 放出热量。 *

(I-1)

由此与第一定律, [11]文中推演出可逆过程第二定律的全部结果。

(二) 关于耦合律对不可逆过程的应用:

本文的目的是在[11]文的基础上处理不可逆过程第二定律的问题, 特别是要证明那个从未得到严格证明的单纯物系的热温熵变不等式, 也就是作下列推演:

$$\left. \begin{array}{l} \text{第一定律} \\ dS = \frac{\delta Q_R}{T} \\ \text{耦合律} \end{array} \right\} \Rightarrow \left(dS > \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{本文}} \text{对比于} \left\{ \begin{array}{l} \text{第一定律} \\ dS = \frac{\delta Q_R}{T} \\ \eta_{IR} < \eta_R \end{array} \right\} \text{给不出} \left(dS > \frac{\delta Q_{IR}}{T} \right)_{\text{传统}}$$

关于后一个流传至今的传统不等式在什么条件下成立的问题, 除开含糊的“不可逆过程”与单纯物系而外, 其他别无所知。单纯物系是指:

$$[\text{单纯物系}] \equiv \left[\begin{array}{l} \text{单相、单组分、在平衡态与准} \\ \text{平衡态下内场均匀的闭系。} \end{array} \right]$$

以下还须研究出前一不等式成立的条件才知道如何证明它。

热力学第一定律对 dS 不等式的限制:

热力学第一定律的物态过程热量理论中, 有两个知名的原理, 涉及两平衡态之间有可逆与不可逆两种过程的情况, 这两个原理是:

$$\left. \begin{array}{l} (1) \text{ 恒容过程热与中间过程之可逆与否} \\ \text{无关: } (\delta Q = \delta Q_R)_V; \\ (2) \text{ 恒压过程热与中间过程之可逆与否} \\ \text{无关: } (\delta Q = \delta Q_R), \end{array} \right\} \quad (\text{I-2})$$

以下将有(I-2)式的详证, 这里只证明:

$$\left. \begin{array}{l} \text{第一定律对热温熵变不等式之限制:} \\ \text{恒容与恒压} \\ \text{两种物态过程} \end{array} \right\} \text{不服从} \left(dS > \frac{\delta Q}{T} \right) \text{不等式} \quad (\text{I-2})^*$$

[证明] 假设这两种过程($y = V; p$)服从此不等式, 则:

$$\left[dS > \frac{\delta Q}{T} = \frac{\delta Q_R}{T} = dS \right]_y \Rightarrow (dS > dS)_y \equiv \left\{ \begin{array}{l} \text{两平衡态之间, 不可逆过程} \\ \text{熵变要大于可逆过程熵变} \end{array} \right\} \cdots \text{这是荒谬结论,}$$

因为熵是一个态函数, 两平衡态之熵差与中间过程之可逆与否无关($dS = dS$), 故假设不真, (I-2)*式成立。

(三) 耦合律的推演程序:

在[11]文中应用耦合律(I-1)式于可逆过程, 得到:

$$\delta Q_R = \xi dS; \xi \geq 0 \quad (\text{C})$$

内中的可逆耦合热 ξ 具有绝对温标的数域, 但仍须证明 ξ 是一个态函数。这有两个证法,

[证法1]: 用热力学位的参量定理[10][11];

[证法2]: 因为 ξ 已具有绝对温标的数域, 故以下的全微分方程证法有效[11A]; 由(C)式与第一定律, 有:

$$dE = \xi dS - p dV \quad (D)$$

$\because E$ 为一态函数, $\therefore (D)$ 式为一全微分方程;

$\therefore (D)$ 式为一全微分方程,

$\therefore E, \xi, p$ 都是 (S, V) 的三个单值连续可微分函数。否则 E 的全微分条件(马克斯威方程)将不成立。故有:

$$\xi = \xi(S, V) = \xi(y_1 y_2) \dots \dots \text{热力学坐标变换}$$

$$= \xi(y_1 y_2 \dots y_f) \dots \dots \text{态函数的物理开拓。}$$

到此, 已经证明可逆耦合热 ξ 不仅是一个态函数, 而且数域与绝对温标相同, 故称之为绝对温标, 改为 T :

$$\xi = \frac{\delta Q_R}{dS} = (\text{绝对温标}) = T \geq 0; \quad (I\text{-}3)$$

从而有: $\delta Q_R = T dS$

这奠定了可逆过程热力学的基础而未用预设条件。温度的概念始于(I-3)式。由此有:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{已知, 可逆过程 } d\mathbf{r} \text{ 的熵变为: } dS = \frac{\delta Q_R}{T}; \\ \text{那么, 不可逆过程 } d\mathbf{r} \text{ 的熵变 } dS = (?) \end{array} \right\} \quad (E)$$

这个问题的答案是:

$$\left\{ \begin{array}{l} dS \text{ 在一个条件下可由 } d\mathbf{r} \text{ 的 } dS \text{ 算出:} \\ dS = dS = \delta Q_R / T; \\ \text{条件: } d\mathbf{r} \text{ 与 } d\mathbf{r} \text{ 共有初终两平衡态.} \end{array} \right\} \quad (I\text{-}4)$$

由此看出:

要证明的这个不等式是共端 $\{d\mathbf{r}; d\mathbf{r}\}$ 过程的性质:

$$\frac{\delta Q_R}{T} - dS = dS > \frac{\delta Q_R}{T}.$$

待证明

因此本文将问题分为两步处理:

第一步: 先建立共端过程理论基础(§ II);

第二步: 然后用不可逆耦合律得到结果(§ III)

I-5

(四) 由单纯物系到非单纯物系的经典推广

经典热力学理论体系的建立, 一般是由单纯物系开始, 然后再推广到非单纯物系。本文也将这样作, 但力求作得明明白白, 并尽可能作得严格, 原则是:

(1) 按物体与过程的性质该推广的才推广;

(2) 要考虑到经典热力学的局限性。例如第一定律中未考虑特殊相对论效应, 及非经典

非平衡过程等情况;

(3) 以前文[11]中的“耦合”概念为基础: 第二定律是耦合条件; 耦合的定义: 如物系与环境之配合能产生热力学过程——能用单值状态变量与态函数描写的过程, 则称此种配合为耦合, 所以:

$$\left. \begin{array}{l} \text{只要能耦合, 那些经典第一定律中所不包括} \\ \text{的物系可以有不同的耦合条件 (第二定律)} \end{array} \right\} \quad (\text{I-之6})$$

§ II 单纯物系的共端过程

(一) 共端过程定义与 (定理1):

不可逆过程 $d\mathbf{r}$ 的特点之一是:

$$\left. \begin{array}{l} d\mathbf{r} \text{ 过程的 } (i, j) \text{ 两平衡态之间在 } \Omega^f \text{ 内的} \\ \text{独一无二的开直线段是空着的, 刚好可以填} \\ \text{进一个独一无二的可逆过程 } d\mathbf{r}^{\circ} \end{array} \right\} \quad (\text{II-之1})$$

故有下列定理与定义:

$$\left. \begin{array}{l} \text{共端过程 (定理1) 任何 } d\mathbf{r} \text{ 不可逆微过程的初终两个平衡态 } (i, j) \text{ 之间都有一} \\ \text{个独一无二的微可逆过程 } d\mathbf{r}^{\circ} \end{array} \right\} \quad (\text{II-之2})$$

〔定义〕: 不可逆过程 $d\mathbf{r}$ 和与它共两个端点平衡态 (i, j) 的唯一的可逆过程 $d\mathbf{r}^{\circ}$, 两者合称为一对共端过程 $\{d\mathbf{r}; d\mathbf{r}^{\circ}\}$, 如 (图II之1) 所示。

$$\lim_{j \rightarrow i} \left\{ \begin{array}{l} \left[\begin{array}{ccc} y(i) & & y(j) \\ \Phi(i) & \delta Q_R, \delta A_R & \Phi(j) \\ i & \delta Q, \delta A & j \end{array} \right] \begin{array}{l} (i, j) \subset \Omega^f \\ (i, j) \not\subset \Omega^f \end{array} \end{array} \right\} \equiv \{d\mathbf{r}; d\mathbf{r}^{\circ}\}$$

图II之1 共端过程 $\{d\mathbf{r}; d\mathbf{r}^{\circ}\}$

(二) 共端条件

命: $d(\quad) = (\Omega^f \text{ 内的连续全微分});$
 $d(\quad) = (i, j \text{ 两平衡态间的离散微差分}),$

$$\left. \begin{array}{l} \text{则: } y(j) = y(i) + dy \stackrel{(2)}{=} y(i) + d\mathbf{y}; \\ \Phi(j) = \Phi(i) + d\Phi \stackrel{(2)}{=} \Phi(i) + d\Phi \end{array} \right\} \quad (\text{II-之3})$$

内中的等式(2)的特性是 $d(\quad)$ 与 $d(\quad)$ 两个数学物理性质都不同的热力学量的数值相等——这叫“共端条件”:

- (1) $d\mathbf{r}$ 过程的连续全微分变化 $d(\quad)$ 服从可逆过程热力学关系, 如: $dE = \delta Q_R - \delta A_R$;
- (2) $d\mathbf{r}$ 过程的在 Ω^f 内的不连续离散微差分变化 $d(\quad)$ 则服从不可逆过程热力学关系, 如 $dE = \delta Q - \delta A$;
- (3) 但因为 $\{d\mathbf{r}; d\mathbf{r}^{\circ}\}$ 中的两种过程共两个端点平衡态, 故两者的状态属性 $(\quad)$ 的变化相等;

$$\left. \begin{array}{l} dy = dy \quad d\Phi = d\Phi \\ \text{如: } dp = dp; \quad \text{如 } dE = dE \\ dV = dV; \quad dS = dS \\ dT = dT, \dots\dots\dots \end{array} \right\} \quad (\text{II-4})$$

(三) 共端过程定理2

由内能的共端条件,

$$(\delta Q_R - \delta A_R) = dE = dE = (\delta Q - \delta A),$$

有:

$$\boxed{\begin{array}{l} \text{共端过程(定理2):} \\ (\delta Q_R - \delta Q) = (\delta A_R - \delta A) \end{array}} \quad (\text{II-5})$$

这个重要定理给出共端过程的分类:

$$\left. \begin{array}{l} \text{共端} \\ \text{做功} \\ \text{过程} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{开限: 绝功过程 } (\delta A_R = \delta A = 0); \quad \delta Q_R = \delta Q; \\ \text{等功过程 } (\delta A_R = \delta A \neq 0); \quad \delta Q_R = \delta Q; \\ \text{不等功过程 } (\delta A_R \neq \delta A); \quad (\delta Q_R - \delta Q) = (\delta A_R - \delta A) \neq 0. \end{array} \right\} \quad (\text{II-6})$$

以下分别处理上式中的三类过程.

(四) 绝功过程, 如恒容物态过程 (见 § I)

$$(\delta Q_R = dE = dE = \delta Q)_V, \text{ 由此有:}$$

$$(1) \text{ 绝功过程不服从 } (dS > \delta Q/T) \text{ 不等式;}$$

$$(2) \text{ 绝功过程的 } \left. \begin{array}{l} \text{两种耦合热} \\ \text{相等} \end{array} \right\} : \left(\xi = T = \frac{\delta Q_R}{dS} = \frac{\delta Q}{dS} = \alpha \right)_V \quad (\text{II-7})$$

(五) 等功过程, 如恒压物态过程 (见 § I)

命: $\dot{V} = dV/dt$, t = 时间. 则两种恒压做功共端过程为:

$$d\mathbf{r}_p: \lim_{i \rightarrow j} \left[(P_i = c) \xrightarrow[V \Rightarrow 0]{p=c} (P_j = c) \right]; \quad \delta A_R = cdV \quad (\text{A})$$

$$d\mathbf{r}_p: \lim_{i \rightarrow j} \left[(P_i = c) \xrightarrow[V > 0]{P_{\text{外}}=c} (P_j = c) \right]; \quad \delta A = cdV \quad (\text{B})$$

$$\therefore dV = dV, \therefore \{\delta A_R = cdV = cdV = \delta A\} \quad (\text{II-8})$$

这是两种热膨胀过程, 无论后者中有无摩擦力, 以上的等功证明都成立. 如有, 则临界摩擦力的作用只是增加起动时的内压 ($P_{\text{内}} > P_{\text{外}}; V > 0$) 而不影响 $P_{\text{外}} = c$ 与功值. 在位移过程中, 摩擦生热散入热源与物系.

物系在热力学过程中的自然热效应, 物系与热源之间的热交换与摩擦生热, 三者的后果是 δQ . 已知:

$$\delta Q_{RP} = dH_p; \quad H = (E + PV) = \text{焓}; \quad dH_p = dH_p;$$

(4) 由*i*态出发的不可逆绝热过程的终态在何方向?

严格地说, 无论对于任何热力学第二定律来说以上四个问题的答案同为未知, $\delta Q_R = T dS$ 所能提供的热量信息只属于可逆过程。

在本文中, 以上四个问题由不可逆耦合律解决。

§ III 由耦合律推导不等功共端做功过程的不等式组与不完全不等式

(一) 不等功共端做功过程的预备关系

到此已建立处理不等功共端做功过程所需的预备关系, 如以下 (表III)。

表III 不等功共端做功过程的预备关系:

(II之4): $dS = dS$	(1)
(II之11): $(\delta Q_R - \delta Q) = (\delta A_R - \delta A) \neq 0$	(2)
(I之3): $(dS = \frac{\delta Q_R}{T})$	(3)

内中还未涉及到耦合律对不可逆过程的应用。

(二) 用耦合律处理不可逆做功过程及其不等功共端过程

现在回到 § II 末留下的 (1) (2) (3) (4) 四个问题。

(A) 放热过程

耦合律禁止放热过程的熵增加, 肯定放热过程熵不增加, 这是问题 (1) (2):

按耦合律: 不可逆放热过程熵不增加:

$$\left. \begin{array}{l} (1) \delta Q < 0, dS < 0; \\ (2) \delta Q < 0, dS = 0. \end{array} \right\} \quad (\text{III之A})$$

以下按 (图II之2) 分析这两个问题:

(1) $(-\beta < \theta < 0)$ 放热熵降不等功过程

已知: $\delta Q_R = T dS < 0$; $\delta Q_R < 0$; $dS < 0$;

$$(\text{II之A})(1): \quad \delta Q < 0, dS < 0; \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} \delta Q < 0, dS < 0; \\ \delta Q < 0, dS < 0; \end{array}} \right\} \quad (\text{III之}\beta)$$

但问题未全解决: $(\delta Q_R - \delta Q) = (\text{负或正})?$

(2) $(\theta = 0)$ 熵不变的不等功过程

已知: $\delta Q_R = T dS = 0$; $\delta Q_R = 0$, $dS = 0$

$$(\text{III之A})(2): \quad \delta Q < 0, dS = 0$$

这给出肯定结论: 不可逆等熵过程为放热

过程; 而且, 对于 $(\theta = 0)$ 的 {恒熵; 等熵}

不等功共端过程, 有,

$$\left. \begin{array}{l} \theta = 0 \text{ 时: } (\delta A_R - \delta A) = (\delta Q_R - \delta Q) \\ \quad \quad \quad = (0 - \delta Q) > 0, \text{ 因为 } \delta Q < 0 \end{array} \right\} \quad (\text{III之1})$$