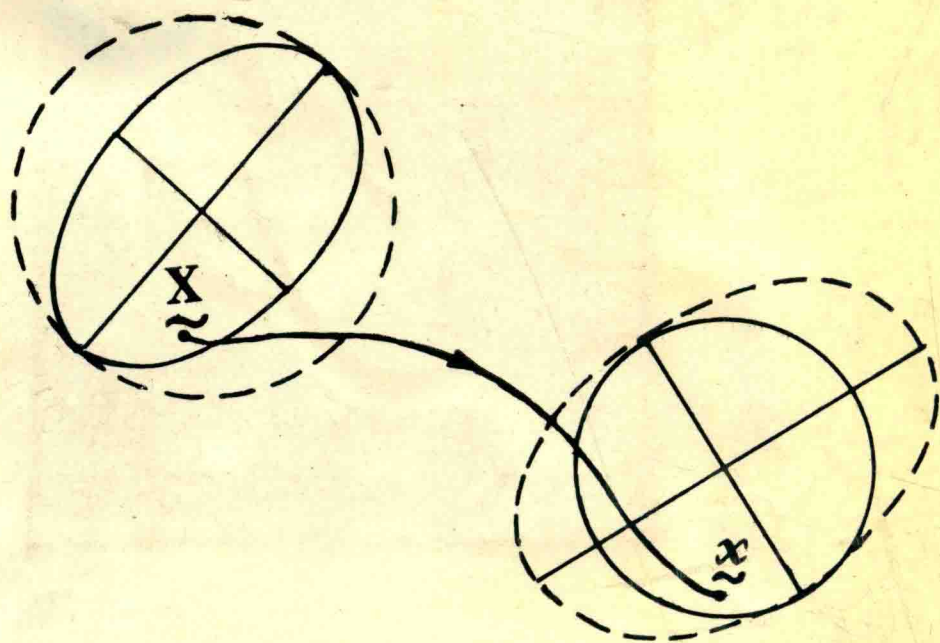


王嘉弟 编著

物质本构理论



成都科技大学出版社

物质本构理论

王嘉弟 编著

成都科技大学出版社

(川)新登字 015 号

责任编辑: 孙康江

封面设计 王 晔

物质本构理论

王嘉弟 编著

成都科技大学出版社出版发行

西南冶金地质印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 16.875

1995 年 12 月第 1 版 1995 年 12 月第 1 次印刷

印数: 1—1000 册 字数: 370 千字

ISBN7-5616-3139-1/O · 220

定 价: 19.80 元

内 容 提 要

本书论述物质本构理论的基础知识,包括与物质本构理论密切相关的不可逆热力学基本原理。在较详细地阐明物质本构公理体系后,具体推导出各种弹性物质、热弹性物质、简单流体和粘弹性物质的本构关系,从理性角度深化对物质性能的认识。书中所用研究方法可推广用于其它理想物质。

本书可作为有关专业高年级大学生和研究生的教材,亦可供工程技术人员参考。

目 录

前 言	(1)
第一章 热力学简介	(7)
§ 1.1 热力学基本概念及研究方法	(7)
§ 1.2 热平衡传递性定律——热力学第零定律	(11)
§ 1.3 功、热量、内能与热力学第一定律	(12)
§ 1.4 不可逆过程与热力学第二定律	(17)
§ 1.5 熵的统计意义	(21)
§ 1.6 热动平衡判据	(23)
§ 1.7 热力学第三定律	(26)
第二章 不可逆热力学基础	(28)
§ 2.1 非平衡态热力学与经典热力学理论	(28)
§ 2.2 局域热力平衡假定	(30)
§ 2.3 物体的位形、运动的描述和连续性公理	(32)
§ 2.4 广延量平衡方程的一般形式	(37)
§ 2.5 质量守恒方程和面积分及线积分的物质导数	(45)
§ 2.6 动量和动量矩平衡方程	(47)
§ 2.7 能量平衡方程	(52)
§ 2.8 Clausius—Duhem 熵不等式与熵平衡方程	(63)
第三章 本构理论基础	(69)
§ 3.1 连续体热力	(69)
§ 3.2 本构理论的公理体系概述	(78)
§ 3.3 因果性、决定性和等存在性三公理	(79)
§ 3.4 时空系和物理量的客观性	(84)
§ 3.5 客观性公理	(95)
§ 3.6 邻域公理	(99)
§ 3.7 记忆公理	(103)
§ 3.8 物质不变性公理	(107)
§ 3.9 相容性公理	(110)
§ 3.10 热力物质	(111)
§ 3.11 Noll 本构理论的三公理体系	(123)
§ 3.12 参考位形与物质性质	(128)
第四章 弹性物质	(137)
§ 4.1 一般超弹性物质	(137)
§ 4.2 简单超弹性物质	(139)

§ 4.3	各向同性简单超弹性物质	(147)
§ 4.4	简单线性超弹性物质	(158)
§ 4.5	简单线性超弹性物质的弹性模量	(168)
§ 4.6	简单 Cauchy 弹性物质	(171)
§ 4.7	广义弹性物质和次弹性物质	(177)
第五章	热弹性物质	(188)
§ 5.1	简单各向异	(188)
§ 5.2	各向同性热弹性固体	(192)
§ 5.3	热弹性固体本构方程的线性化	(194)
§ 5.4	各向同性热弹固体线性本构方程	(200)
第六章	简单流体物质	(203)
§ 6.1	热粘性流体	(203)
§ 6.2	粘性流体	(211)
§ 6.3	粘性流体的几种理论	(218)
第七章	粘弹性物质	(226)
§ 7.1	非线性 Kelvin—Voig 粘弹性固体	(226)
§ 7.2	线性 Kelvin—Voigt 固体	(234)
§ 7.3	一般的应变率相关物质	(239)
§ 7.4	粘弹性简单物质的有限线性粘弹性理论	(246)
§ 7.5	Blitzmann—Volterra 线性粘弹性理论	(254)
§ 7.6	Maxwell 粘弹性固体	(259)
主要参考文献		(266)

前言

一 本构及本构理论

本构, Constitutive, 是指构成物体的物质本身的性质。该术语可能最早出现在电动力学中, 表示物体的物性, 区别于它所受的电磁场作用。由 C. A. Truesdell 把它引用到力学中。

本构方程, Constitutive Equations, 是指描述物质的某种性质的方程。

本构理论是研究构造物质运动本构方程的公理化体系, 建立各类理想物质本构方程的严密的数学(力学)模型的理论。

理想物质有弹性物质、粘弹、超弹、次弹性物质、塑性、粘塑、热弹、热粘弹、热粘塑物质、Stokes 流体、电磁弹性固体和电磁流体等, 还有各种新型物质, 如液晶、微极物质、微态物质、非局部物质等。

每个本构关系定义一种理想物质, 它是在一定条件下对具有某种特定性质的真实物质的近似。

二 物质模型

“模型”是建立在一些物质之间具有“相似性”这一事实的基础上。各种物质性质的相似性, 已成为研究自然界形形色色现象的科学方法的基础。模型本身与某一研究对象之间, 存在着某种相似性, 这里的相似性是广义的, 它可以是纯粹的外表上的相似, 也可以是内部结构上相似而外表不同, 也可以是它们的行为具有某些共同特征, 而其外表与内部结构均无共同之处。如果在两个对象之间, 具有某种相似性, 那么我们就可以说, 其中一个另一个的“原型”, 而后者为前者的“模型”。显然, “原型—模型”关系是相对的。在这里, 我们主要从物理角度考查物质模型概念。

1. 描述物质世界的两种模型

在物理学理论中, 共有两种描述物质的数学模型: 离散体模型和连续体模型。

离散体模型认为, 物体是由大量具有确定物理性质(如质量、电荷), 彼此又相互吸引而聚集在一起的几何点的集合所组成。最突出的例子是原子模型。

连续统模型则引用场的概念描述物体的几何点, 而不必区分构成该物体的一个个粒子间的差异。在物体任何一点上, 可以确定一个密度, 如质量密度、电荷密度和能量密度, 不再把它们加以量子化。表面上的点具有面密度, 如应力和热流。在连续统模型中运用各种守恒定律, 再补充上本构方程。

2. 物质连续统 (Material Continuum) 概念源于数的连续统 (Continuum Numbers) 概念。

自古以来,关于连续变化、生长和运动的直观概念,一直在向科学的见解挑战。直到十七世纪,当现代科学和微积分及数学分析密切相关地产生并且迅速发展起来的时候,才开辟了理解连续变化的道路。

物质连续统是数学“实数连续统”概念的推广。“实数连续统”概念是进行一切极限运算的基础,而极限运算则是微积分和数学分析的基础。正整数(自然数)表示离散元素是有用的,表示各种量的度量则不够。自然数经有理运算扩充为有理数,它在数轴上的点是稠密的,但用来表示变量的取值仍不够用。只有把不可通约的无理数也包含在内,才在数轴上没有空隙,从而形成数的连续统:实数系。在实数连续统(实轴)基础上,可推广为二维、三维连续统,考虑时间,成为四维连续统,为用连续统描述物质世界提供了数学工具。

3. 物质连续统的物理基础

物质是基本粒子构成的,不是事实上的连续体。但是,连续统模型用场的概念描述物体的几何点,只要求在数学极限意义下,存在质量密度、能量密度、动量密度等,即当微体积越来越小时,它能含有足够多的粒子,而不至于使极限值不存在或者发生突变,则连续统模型表示物体是可行的。在通常情况下,这不会有什么物理上的困难。

水分子的尺寸约为 10^{-10} 米,只要我们涉及的尺寸比此大几个数量级,如 10^{-8} 米,则可把水作为连续统。

在近地面常温下,空气分子平均自由程约为 5×10^{-8} 米,比飞机机身尺寸小得多,将流经飞机的空气视为连续统是可行的。

在离地面 100 公里,空气分子平均自由程达几厘米,在 200 公里处,比飞机机身还长,此时将空气视为连续统是不切合实际的。

人体红血球的直径约为 8×10^{-6} 米,在直径 5×10^{-3} 米的动脉内流动可视为连续统,在毛细血管或在动脉血管的分岔和狭窄处,则应用离散模型。

一个数学模型,不论它多么严谨,也决不能真真实实地一丝不差地表达出物质的物理学规律的。经验告诉我们,当外界作用的载荷给出的波长大大超过颗粒(原子)间的距离时,场论得到的结果和实验观测相符合;比值趋近 1 时,离散体模型将取而代之;当比值小于 1 时,点粒子(原子)可再度认为具有连续统特性。外部特征长度(和/或时间)与物体内部特征长度(和/或时间)的比值,决定了该物体对外界作用的反应和适用哪种模型来描述。在给定情况下,何种模型更实际,是一个实验问题,而不是一个理论问题。

看看下面列举的各种物体尺寸,再想想,对微观和宏观,离散和连续,将有更深的体会。基本粒子 10^{-15} 米,原子 10^{-10} 米,细胞 10^{-4} 米,人 10^{+0} 米,地球 10^{+7} 米,太阳系 10^{+13} 米,银河 10^{+21} 米,宇宙半径 10^{+26} 米(150 亿光年)。我们研究的物理现象在什么尺度范围呢?

有人认为,原子模型描述了“真实世界”。其实,这种说法只是一种个人的喜爱或抱

有成见的观点，因为几何点没有尺度，就不可能具有诸如质量、电荷这样的物理属性。

相反，连续统模型几何点是用场来描述的，按此逻辑，它比离散体模型“更加真实”，这结论给人仍是一种错觉，因为不可能有纯粹是几何点构造的物体。

一种理论当它能说明许许多多的物理现象，而同时结构简单，又具有完美的感染力时，才是最有生命力的。

三 本构理论在连续统力学中的地位

连续统力学是建立在两个强有力的基础上的。一是运动基本规律：质量守恒、动量平衡、动量矩平衡、能量守恒、熵不等式、Gauss 定律、Faraday 定律、磁通量守恒、Ampere 定律和电荷守恒等十个定律。这是任何材料都必须遵守的。二是本构关系，研究各种理想材料的性质，主要是建立材料内力（应力）和运动（应变）之间的本构关系。

从历史上看，本构方程是针对具体物质分别建立的。人们在实验和经验中认识了某一类材料具有的共同性质，经数学抽象，建立起所谓理想材料的本构方程。如线弹性本构方程等，它们已沿用了一百多年。对于具有非线性性质的材料，人们则是在线性方程（例如线弹性固体与线性粘性流体）的基础上增加非线性项，并用实验来确定新的材料常数。增加非线性项的做法有无穷多种，这样做有很大的随意性。直到二十世纪中叶，力学界还主要着眼于传统力学在生产实际中的应用，忽视了对连续统力学基础理论的研究。人类生产的发展，引用了许多新材料，对原有材料的使用也大大地扩大了范围。只依靠象弹性材料这样简单材料的力学——弹性力学或一般流体力学，显然已不能满足人们的生产要求。1945 年 M. Reiner 和 R. S. Rivlin 等人对橡皮物质大变形的研究，才使这种情况发生了变化。

为了摆脱狭隘经验公式的束缚，避免由现象到本质的歪曲，人们有必要研究本构关系的基本原理，采用统一的方法，建立关于本构方程的统一理论，以揭示各种具体理论之间的内在联系，探索本构方程必须遵守的共同原理，以及由此导出的对本构方程的限制。

物质的行为，在一定限制范围内（即在一定的应力、应变率和温度等范围内）表现出某种决定性的特征。如普通的工程材料钢，在常温和一定的应力范围内呈现弹性，在高频低幅振动时具有粘弹性，在高温时出现非线性蠕变，在高应变率下则呈现粘塑性行为。

由于我们总希望用简单的方法对结构问题求解，因而通常的作法是把这些决定性的特征分成若干类理想物质的行为。从对结构问题求解的观点看，弹性行为是最简单的一类。塑性行为是另一类，还有粘弹性、热弹性、蠕变、粘塑性等。这完全是数学上的分类，因而必须说明每一种特殊类型的行为意味着什么。不可能强迫真实物质具有我们所定义的那些行为。因而，有必要对每一种物质，找出以某类特定行为作为决定性特征的条件，同时也有必要评估所求解的具体结构问题要求的精确度的限度。我们这样做的时候，说明我们只处理在相应条件下对结构行为贡献显著的那类理想物质的特性。

应该再强调一下，我们建立的任何本构关系都是针对一种理想物质的，它是实际物

质在一定限制条件下的近似。

四 目前对本构理论的研究点滴

目前, 线性项加非线性修正项的方法仍在普遍采用, 但他们已开始检验建立的本构方程是否违背本构公理体系; 另一种, 从本构公理体系, 直接推导出各种理想材料的本构关系, 已取得巨大进展, 但困难仍不少。本书主要按后者介绍本构理论。

1. 研究途径

本构方程的研究有两大途径, 一是微观研究, 一是宏观研究。

微观研究是根据材料的微观成分: 基体、颗粒、空洞和它们的单独行为与相互的作用来建立宏观的本构关系和研究材料的物理性质。该法主要困难是从非均质的微观材料, 需要经过许多简化的假设过度到均质的宏观材料, 而我们对于微观成分还未充分了解。但该法对于弄清力学机理十分重要, 值得重视。

宏观研究, 虽然需要微观模型的启发, 但是并不需要从微观机制来导出理论关系, 只要求该模型推导的结果与现今对材料的物理性质(如变形、破坏)的认识相符合。目前宏观研究大都从解决具有耗散机制的物质的热力学性质问题出发, 力图建立相当广泛一类物质(如粘弹、热弹、弹塑、粘塑、弹粘塑等)的本构方程统一理论。

2. 宏观研究的表达方式

宏观研究有泛函表述和内变量表述。两者均以不可逆热力学为基础, 并能等价地表述许多物质的热力学性质。但是, 直到目前为止, 还不能将一种表述包含在另一种表述之中。

泛函表述根据“决定性公理”: 在时刻 t 物体 B 中的物质点 $\underline{X}$ 处热力学本构泛函应力 $\underline{t}$ 、热流矢 $\underline{q}$ 、比内能 e 和熵 η 的值, 由 B 中所有物质点的运动和温度的历史所决定。本构方程表述为

$$\begin{aligned}\underline{t}(\underline{X}, t) &= \underline{f}[\underline{x}(\underline{X}', t'), \theta(\underline{X}', t'); \underline{X}, t] \\ \underline{q}(\underline{X}, t) &= \underline{q}[\underline{x}(\underline{X}', t'), \theta(\underline{X}', t'); \underline{X}, t] \\ e(\underline{X}, t) &= e[\underline{x}(\underline{X}', t'), \theta(\underline{X}', t'); \underline{X}, t] \\ \eta(\underline{X}, t) &= \eta[\underline{x}(\underline{X}', t'), \theta(\underline{X}', t'); \underline{X}, t] \\ \underline{X}' &\in B \quad t' \leq t\end{aligned}$$

$\underline{x}(\underline{X}', t'), \theta(\underline{X}', t')$ 是所有质点的运动和温度历史, 它们是热力学状态变量。

内变量表述, 则是在上述状态变量之外, 再引入一组独立的内变量 ξ 来描述物质的内部状态。内变量变化反映物质内部结构的改变, 此改变不可逆, 即有能量耗散。这样, 物质性质对于运动史和温度史的依赖关系隐含在内变量的时间变率 $\dot{\xi}$ 。对状态变量 a_i, θ

以及内变量自身 ξ_a 的关系之中, 称此关系为演化方程或率方程。这样, 内变量表述的本构方程 (下面只写了应力 t 的方程) 为

$$\begin{aligned} \underline{t}(\underline{X}, t) &= \underline{t}[a_k(\underline{X}, t), \theta(\underline{X}, t), \xi_a(\underline{X}, t)] \\ \dot{\xi}_a &= \dot{\xi}_a(a_k, \theta, \xi_a) \quad \alpha=1, 2, \dots, n \end{aligned}$$

注意, a_k, θ, ξ_a 只与 $\underline{X}, t$ (不是 $\underline{X}', t'$) 有关, 因此, $\underline{t}[a_k(\underline{X}, t), \theta(\underline{X}, t), \xi_a(\underline{X}, t)]$ 是 $\underline{X}, t$ 的函数, 不象 $\underline{f}[x(\underline{X}', t'), \theta(\underline{X}', t'); \underline{X}, t]$ 那样, 是 $\underline{x}, \theta$ 的泛函和 $\underline{X}, t$ 的函数。

3. 建立本构的方法

建立弹性本构关系有方法和 Cauchy 方法。

Green 方法从建立内能函数 Σ 或自由能函数 $\psi = e - \theta\eta$ 、或其他能量函数与物体运动和温度历史的关系入手, 再由能量函数与本构泛函 ($\underline{t}, \underline{q}, e, \eta$) 的关系求得它们。如引入弹性势 Σ 得

$$\begin{aligned} t_{kl} &= 2 \frac{\rho}{\rho_0} \frac{\partial \Sigma}{\partial C_{KL}} x_{(k,K} x_{l),L} \\ q_k &= 0 \\ e &= \frac{1}{\rho_0} \left(\Sigma - \theta \frac{\partial \Sigma}{\partial \theta} \right) \\ \eta &= - \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \Sigma}{\partial \theta} \\ \Sigma &= \Sigma(C, \theta, X) \end{aligned}$$

实践表明, 确定弹性势的具体函数形式不是一件容易的事。

Cauchy 方法绕过这一关, 它从弹性体的特性出发: “一定的应力状态对应一定的应变状态”, 直接以实验结果为启发, 假设一定的应力应变函数关系并通过实验结果确定其系数。如

$$\underline{t} = \underline{f}(\underline{B}, \underline{X})$$

此法多用于弹性这种应力应变单值关系。当引入内变量后, 亦可应用于塑性等多值关系中。

无论泛函表述, 还是内变量表述, 都可由先验知识, 按 Green 或 Cauchy 方法建立本构关系, 其差异在 Green 方法建立能量式, Cauchy 方法建立应力式。

这里先验知识很重要, 没有对物质的认识, 也就没有本构理论。

4. 物质本构理论的公理体系

虽然不同物质在不同的环境下, 表现出不同的主特性, 具有不同的本构方程, 但是不同的物质属于同一个自然界, 它们应遵循一些共同的原理和法则。这些原理和法则构成物质理论的公理体系, 对物质的本构方程施加一定的限制。同时也可以从这些公理出

发, 将物质从数学上进行分类, 并导出各种理想物质的本构方程。

目前已提出不少物质本构理论的公理体系, 其中主要的有 *Noll* 的三公理体系和 *Eringen* 的八公理体系。*W. Noll* 在 1958 年提出简单物质数学理论, 在 1972 年又提出新的物质数学理论, 它包括物质客观性原理、确定性(或遗传性)原理和局部作用原理。由这些原理可导出简单纯力学物质的本构方程。*A. C. Eringen* 在 1962 年提出的物质本构理论, 包含八个公理, 它们主要针对热力物质, 可导出各种理想热力物质的本构方程, 并很容易推广用于电磁性等物质。*Eringen* 公理体系虽然可以包含 *Noll* 的公理体系, 但是他们的研究重点不同: 前者强调问题的物理方面; 后者强调问题的数学方面。

五 关于本书

在工程实践上, 常常会遇到力学, 热学及电磁学等的藕合过程需要研究物质在这些过程中所表现出来的性质, 即本构关系。仅仅依靠固体力学是不够的, 需要来自其它学科的支持。特别是由于材料的塑性变形, 损伤等, 涉及到不可逆的能量耗散过程, 不可逆过程热力学自然在本构理论中, 占有十分重要的位置。因此, 我们在第一章简单的介绍热力学的基本概念, 定律和一些重要的热力学关系, 在第二章介绍非平衡热力学理论, 包括在局域平衡假定下, 连续介质的各种守恒律。热力学第二定律, 不仅是对物质可能经历何种过程的限制, 而且是对物质本构响应的限制, 或者说是物质本构关系的限制和约束, 即无论在什么过程中, 描写系统状态的各物理量, 必须受到克劳修斯—杜亥姆不等式的约束。因此, 在构造各种理想物质本构方程时, 常常用到这个不等式。在第三章介绍物质本构理论基础, 第四章到第七章是它们的应用。本书主要介绍 *Eringen* 的本构理论体系, 及其在热力物质, 包括弹性、热弹性、粘弹性固体和粘性、热粘性流体中的应用。为了突出连续介质力学中的本构理论, 着重讲清它在研究物质本构关系中的作用和具体实施方法, 本书采用直角坐标系, 将这些结果推广到曲线坐标系并无太大的困难。

本书由作者所在工作单位西南交通大学出版基金资助出版, 西南交通大学孙训方教授和陈大鹏教授对本书多次指导, 特此表示衷心感谢。成都科技大学出版社和西南交通大学刘太平工程师对本书出版作了不少工作, 西南交通大学建筑系王晔同学为本书设计了封面, 作者也在此一并致谢。

第一章 热力学简介

物质本构关系是基于经验（或实验），并加以抽象化的物质性质的数学描述。物质的性质通过本构变量来体现。在选择本构变量和推导本构方程时，必须满足一定的物理和数学要求。本构理论的相容性公理要求所有的本构方程，必须与连续介质热力学的基本原理相容，即它们必须服从质量、动量和能量守恒律以及 *Clausius-Duhem* 熵不等式，尤其是熵不等式在构造各种理想物质本构方程时，起作十分重要的作用，因此，我们在第一章对热力学理论作出必要的简单介绍，然后在第二章深入到不可逆热力学过程的基本理论。通过这两章的学习，加深对热力学基本原理的认识，以便在根据本构公理构造物质本构方程时，充分地利用这些热力学知识。

热力学的一个显著特点是它的普适性。由于热力学方法不需要任何假设，它的出发点是客观实验事实，通过归纳与概括，得到许多唯象的，即宏观的规律，并以此为基础，通过数学逻辑推演，研究物质系统的热力学性质，所以它的结论是普遍的和可靠的，是适合一切物质系统的。和近代科学中将研究对象越分越细的做法相比，热力学综合抓住了宏观对象的共同特点，即它们都由大量的结构单元组成，也不管这些结构单元的运动用什么力学——经典力学，还是量子力学——来描述。

当然，为了这种普适性，热力学也付出了代价。由于热力学没有考虑物质的微观结构，只是宏观的唯象描述，所以它只能建立热力学量之间的关系，不能给出关于物质系统的具体知识，不能对物质系统的宏观性质给予本质的说明，也不能解释与微观运动密切相关的宏观性质涨落现象。另外，在经典热力学中，假定其处理的对象是处于平衡的，并且过程是无限缓慢的。热力学的近代发展正在克服这些局限性，将研究范围扩充到非平衡态系统和不可逆过程。

本章介绍热力学的基本概念和定律。由于熵的概念在热力学中起着十分重要的作用，而它又总给人们一种神秘的不太直观的感觉，因此熵是本章要重点介绍的。

§ 1.1 热力学基本概念及研究方法

一 物质、系统与环境

物质是热力学中的一个主要概念，它是一个哲学名词。物质是以实物的形态和场的形态出现的。作为实物，它具有微粒结构，由许多分子、原子和构成原子的粒子，即基

本粒子组成；作为场物质，它以力场的各种形式出现，如重力场和电磁场等。

物体由具有严格规定的边界的实物组成，该边界可以是真实的，或抽象的。空气、水和钢均是实物的例子。一间房间内的空气，一个容器中的水和一根钢棒都是物体的例子。

为了便于研究各种物理现象，人们常从空间隔离出一个区域作为研究对象，这个被隔离出来的区域称为物理系统，在热力学中叫做热力系。一个热力系可以包含一个物体，或多个物体，或一个总伴随着实物的重力场。系统边界以外且直接与系统的变化有关的其它物体统称为系统的环境或外界。

二 孤立系、封闭系、开放系和绝热系

系统和环境之间的各种相互作用可以从隔开系统与环境的墙穿过，这些相互作用可使系统的状态发生变化。根据这些相互作用的不同，可以用不同的称呼命名不同的系统。

孤立系统是由阻止物质流过和能量透过的墙与环境隔开的系统。因此，在孤立系统中能量和质量是保持不变的。

如果系统与外界只交换能量而不交换物质，则称为封闭系统。

如果系统与外界既交换能量又交换物质，则称为开放系统。

如果系统是由一种物质组成，则称单元系。由几种物质组成的，则称多元系。

如果系统的状态变化仅仅是由功的作用而引起，则该系统叫绝热系，它是用隔热墙与环境分开的。一个透热墙允许有热的传导，即允许环境有不同于功的作用。

三 唯象方法与统计方法

热力系或物体一旦从环境中分离出来，就可能用系统参数或能够研究系统行为的环境参数来描述它。为此目的，热力学采用两种方法：唯象方法和统计方法。因此，从研究现象的方法来看，热力学又有唯象热力学和统计热力学的区别。如果考虑到量子力学定律，则又有量子热力学之称。

唯象方法是对研究的系统及其所发生的现象进行宏观的描述，是利用常能察觉到的并能直接测量到的物理性质来表示，而不必考虑物质的分子和原子结构。物理唯象理论是以适于实验检验的一般基本关系，将各物理量联系起来的。由于它无法提出物质内部结构的唯象描述，因而物质的各个物性，如比热、热传导系数、弹性模量和粘性系数等，必须由实验测定。对具体的工程应用来说，唯象方法是最方便的，因此本书主要用此方法。

统计方法是把给定的系统看成许多分子的聚合体。为了简化微观的描述，人们把研究的空間分成许多区域，使得在这些区域中的分子性质，能用平均的和统计的概念，如压力、温度、内能和熵等来表述。它们均有确切的唯象意义。这样，我们就可以采用宏观的唯象方法，而毋需深入研究每个分子的运动情况。应用这种方法，就可将这两种原则上本来不同的方法结合起来。只要分子的运动完全不规则，即是说每个分子的运动是独立的，而且在包含足够多的整个空间，能用统计学原理和概率论实施平均，那么，我

们就可用严密的统计分析来说明唯象的概念。同时，求平均值的空间应看得足够小，使得在宏观分析中，能作为一个质点看待，这样温度和压力等强度参数就可以确定。

唯象理论的主要优点是，诸定律具有普适性，并可由实验证明。统计理论的主要优点是对概念和定律提供更深刻的论述，而且它还能用分子结构的有关基本数据来计算物质的物理性质，它可通过计算来确定物理常数。而用唯象方法时，物理常数只能由实验求得。

四 热力学状态参数、广延参量和强度参量

力学研究物体的机械运动，并用空间坐标与速度确定它的运动状态。而热力学所关心的是热力学系统的宏观性质，它们是系统内部大量粒子运动的总体平均行为，需用一组宏观参量来描述系统的状态，这样的宏观参量叫做状态参量。这些状态参量的数值与系统如何达到这个所研究的状态无关，或者说与所经历的过程无关。只要有一个状态参量发生变化，则热力状态也就发生变化。例如，具有一定质量的某一化学纯的气体被封闭在容器中，气体具有确定的体积和压强。气体受热后，或体积膨胀，或压强增加，这都是状态的变化。可见，描述气体的状态，至少要两个参量：体积和压强。体积描述气体的几何性质，叫做几何参量；压强描述气体的力学性质，叫做力学参量。

如果系统是各向异性的固体，则表征它的状态的几何参量是应变张量，力学参量是应力张量。如果系统是一个混合气体，那么它的状态还与化学成分有关，因此，描述它的状态，还应有一个与化学成分有关的参量，如各组元的质量或摩尔数，这类参量叫做化学参量。假如系统是处在电场或磁场中的介质，此时需要引入电场强度、电极化强度、磁场强度和磁化强度等来描述它的状态，这类参量叫做电磁参量。如果系统的内部组织和结构状况发生变化，则还需要表征这种不可逆的内部变化的内部参量，此称内变量。系统的全部宏观性质都可以由这些参量的函数来表达。

热力状态参量可以划分成两类。一类的值与系统的大小以及系统所包含的物质质量有关，如体积、质量、内能和熵等，这样的参量称为广延参量。它是具有可加性的量。整个系统广延量的值等于该系统各部分广延量数值的和。另一类参量的值不决定于系统的大小，在系统中的任何一点，它都有确定的值，例如压强和温度等，这种量称为强度参量，系统各点的强度参量形成相应的场，如温度场。

· 假如在所考虑空间的任意一点，给定强度参量的值不随时间而变，则称这个场为稳定场，否则叫做不稳定场。假如系统内所有的点，强度参量值相同，则这个系统称为均匀系统。

广延量不能直接用来确定物质的状态，它们必须用单位质量的物质或单位体积的物质来确定。均匀物质的广延量与物质质量之比，叫做比参量，简称比量，如比容、比能等。还有不是热力参量的广延量，也可用比参量，如比功。

五 状态函数及状态方程

一个热力学系统的状态或所处的条件,可以通过规定适当的广延量和强度量的值来定义。任何由这些参量完全确定的函数,叫做状态函数。它的一个重要性质是,当系统从一种状态转变为另一种状态时,其值的变化只决定于这种转变的初态和终态,而与这种转变的路径,即转变过程的细节无关。

例如,系统的内能就是一个状态函数。所谓内能是指系统内的粒子热运动能量和粒子间的相互作用能量,以及粒子内部能量的总和。实验表明,一个系统的内能可以通过系统对环境(或环境对系统)的作功过程,或系统和环境间的热交换过程而改变,但只要过程的初态和终态确定,系统内能的变化便完全确定,与作功和热交换的方式无关。相反,即使过程的初态和终态确定,系统环境作的功以及系统和环境间传递的热量都没有确定的值,它们的值决定于过程的具体细节,因此功和热量都不是系统的状态函数。

可供选作热力学状态参量的变量是很多的,它们彼此并非相互独立,而存在一定的关系,设有 $m+n$ 个状态参数 σ_i ($i=1, 2, \dots, m+n$), 其中 σ_j ($j=1, 2, \dots, m$) 是独立的, 那么存在 n 个关系

$$\sigma_j = f_j(\sigma_i) \quad i = 1, 2, \dots, m+n \quad j = m+1, \dots, m+n$$

上述方程就是一般的状态方程,在连续介质力学中叫做本构方程。

如果把每一个独立的状态参量看作一个坐标,则全部独立的状态参数定义一个 m 维的状态空间。系统的一种状态便是状态空间的一个点,系统状态变化的一个过程,对应状态空间的一条曲线。

六 定态、平衡态与稳定态

一般来说,系统在某个时刻的状态决定于系统的初始条件和系统处的外部条件。经验告诉我们,如果系统处于一个恒定的外部条件(如恒定的外场和恒定的边界条件),经过一定的时间后,系统将可能达到一个在宏观上,不随时间变化的恒定状态,这种恒定状态可简称为定态。

如果系统是孤立系,那么不管初始状态如何,在经过一定时间以后,系统必将达到定态,并且系统内部不再有任何宏观过程(如宏观的热传导、扩散或化学反应),这样的定态称为热力学平衡态。系统趋于平衡的过程叫做弛豫过程,弛豫过程所经历的时间叫做弛豫时间。

平衡态并不是孤立系所特有的。对封闭系和开放系,同样可以达到平衡态。但是,一旦达到平衡态,则系统与环境之间不再有宏观的物质转移和能量传递,并且系统内部不再有任何宏观过程。

应该特别注意,不要把平衡态与定态混为一谈。在定态,虽然系统的宏观状态已不随时间变化,但系统内部仍可发生各种宏观过程(不管这种过程如何的缓慢),只是这些内部过程和与外部的交换过程的总效果,使得系统的宏观状态不变而已。如一个物体的

两端保持恒定的但不同的温度, 尽管在一定的时间后, 物体中的温度不再随时间变化, 但这种恒定的温度分布状态是定态, 而不是平衡态, 因为物体中仍有恒定的宏观的热流通过。又如生物体在发展过程的某个阶段, 可能处于一个宏观不变的状态, 但在生物体内必然进行着新陈代谢过程, 因此, 生物体不随时间变化的状态是非平衡定态而不是平衡态。

事实上, 平衡态只是定态的一种特例, 是内部没有宏观不可逆过程的、达到平衡的一种定态。无论是平衡态, 还是定态, 虽然系统处于宏观不变的状态, 但是系统内部的分子仍在作不停的热运动, 因此, 系统的微观状态仍然在不断地变化, 只是它们的平均效果, 使状态变量的宏观观测值保持不变。

热力平衡的稳定性仍可象力学平衡那样分类。处于稳定平衡态的系统, 在外界任意小的作用下, 几乎没有任何变化。随遇平衡态系统, 即使外界没有任何作用, 也可以经历一个有限的变化。不稳定平衡态系统, 只要外界有任何微小的作用, 就会发生相当大的变化。亚稳平衡态系统, 在适当小的扰动下, 它与稳定平衡态相同, 但当扰动大于极限值时, 其性质就与不稳定平衡态同。

§ 1.2 热平衡传递性定律——热力学第零定律

一切力学量都是根据基本量, 如长度、时间和质量, 或长度、时间和力来确定的。用唯象方法变换热力学量, 需要引进温度或熵等辅助量。目前, 热力学中的作法常是先引进熵的概念, 然后根据熵给温度下定义。由于这里想尽量少地讨论热力学的基本原理, 因此我们将采用经典论述的方法, 在熵的概念之前引入温度的概念。

温度是说明物体冷热程度的, 以使热物体与冷物体有所区别。当温度作为一个基本概念处理时, 那么它不依靠其它的物理量来确定。

为了确定温度的性质, 让我们考察两个物体 a 和 b , 通过不变形的透热墙与物体 c 接触 (图 1-1)。物体 a 、 b 和 c 与环境分界的墙是绝热的、不变形的。这样的系统就会自发地趋向热平衡, 即达到温度均等, 此时物体 c 与物体 a 和物体 b 都处于平衡之中。当把物体 c 移去, 使物体 a 和 b 通过透热墙直接接触时, 它们的温度保持不变。因此, 这些物体都处于热平衡状态。

上述结论可简述如下: 若两个物体分别与第三个物体处于热平衡之中, 则这两个物体也相互处于热平衡之中。此即热平衡的传递性定律。它对确定温度的性质是十分重要的, 因此也称其为热力学第零定律。