

物理化学力学进展

PROGRESS IN PHYSICS
CHEMISTRY MECHANICS

《物理化学力学进展》编委会
湖南科学技术出版社出版



物理化学力学进展

《物理化学力学进展》编委会

湖南科学技术出版社出版

物理化学力学进展

《物理化学力学进展》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)

湖南省新华印刷二厂印刷

*

1989年1月第1版第1次印刷

开本：787×1092毫米 1/16 印张：9 字数：218,000

印数：1—1,000

ISBN 7-5357-00467-0

O·59 定价：3.50元

《物理化学力学进展》编辑委员会

执行编委 刘孝纯

主 编 刘叔仪

顾问主编

蒋丽金, 方励之, 王仁, 秦元勋

副主编

赵敏光, 彭景翠(常务), 龙期威, 叶开源, 赵伊君, 王永久, 伍小平, 李如生, 张临阳

部分编辑委员

丁大同, 方励之, 方俊人, 王仁, 王宗皓, 王美英(常务), 王永久, 王礼立, 叶开源, 许顺生, 刘培志, 刘孝纯, 刘叔仪, 伍小平, 孙守威, 何平笙, 李如生, 李成, 李中辅, 周作祥, 罗久里, 赵敏光, 赵伊君, 陈一心, 张临阳, 张建中, 张永锋, 胡照林, 施其宏, 郭其悌, 秦元勋, 袁大川, 黄明宝, 温金珂, 彭景翠, 谢去病, 蒋丽金, 索腾恩, 颜达予, 颜永红

Executive Editor: Liu Xiaochun

Editor in Chief: Liu Shuyi

Consulting Editors in Chief:

Jiang Lijin, Fang Lizhi, Wang Ren, Qin Yuanxun

Vice Editors in Chief:

Zhao Minguang, Peng Jingcui(standing), Long Qiwei,

Ye Kaiyuan, Zhao Yijun, Wang Yongjiu,

Wu Xiaoping, Li Rusheng, Zhang Linyang

Part of Editors:

Ding Datong, Fang Lizhi, Fang Junren, Wang Ren,

Wang Zonghao, Wang Meiyi(standing), Wang Yongjiu,

Wang Lili, Ye Kaiyuan, Xu Shunsheng, Liu Peizhi,

Liu Xiaochun, Liu Shuyi, Wu Xiaoping, Sun Shou-wei,

He Pingsheng, Li Rusheng, Li Cheng, Li Zhongfu,

Zhou Zuoxiang, Luo Jiuli Zhao Minguang,

Zhao Yijun, Chen Yixin, Zhang Linyang, Zhang Jianzhong,

Zhang Yongfeng, Hu Zhaolin, Shi Qihong, Guo Qiti,

Qin Yuanxun, Yuan Dachuan, Huang Mingbao, Wen Jinke,

Peng Jingcui, Xie Qubing, Jiang Lijin, Hui Teng-en,

Yan Dayu, Yan Yonghong.

前 言

《物理化学力学进展》是进展型的论丛(论文集),每年一卷,湖南科学技术出版社出版,刊登物理、化学、力学、物理化学、物理力学、化学力学、物理化学力学七种基础科学与技术科学两方面的创造性的科研论文。编委会中有刘叔仪、蒋丽金、方励之、王仁、秦元勋、许顺生、赵敏光、龙期威、叶开源、赵伊君、彭景翠、王永久、伍小平、李如生、张临阳、方俊人、王礼立、郭其悌、蒲国刚、黄明保等老中青三代的基础科学家、技术科学家、专家及学者多人。

《物理化学力学进展》的研究领域具有双重基础和三个单学科与四个相交学科:

双重基础:科学实验基础与数学基础;

单学科:物理,化学,力学;

相交学科:物理化学,物理力学,化学力学,物理化学力学。

本论丛的宗旨是促进这三个单学科的独立发展与交叉发展。单学科的新发展又将促进三者间可能有的新交叉发展。这些发展的重要性是明显的,因为无论是传统科技和现代高科技,都是这个三学科的相交领域内的某些问题的组合再加上所涉系统的物质特点。

目前,国内各理工专业的为数甚众的中青年人员,都是在这个三学科相交领域之内工作的,因而这个三学科相交领域的学术工作在国内实际上在蔚然成长,方兴未艾。

当然,在这样的三学科相交领域内存在着大量的困难问题和复杂问题,无法一一列举。这里,仅提出少数情况以供茶余饭后悠思:

物理化学力学这三个学科的每一个又各自包括着若干个小领域。任两个跨学科的小领域是否都能相交?也就是说两个跨学科领域内的理论是否都能相容和联立?这个基本问题迄今在基础科学和技术科学中都没有认真研究过。

在实际的三学科相交问题的处理中,在基本观点上,在理论方法、路线与深度上,在实验方法上,在基础科学和技术科学之间显然存在着一定的差异,这些差异的学术性质迄今不明。

本论丛在诸如此类的问题上愿与广大的读者和作者们共勉,以谋求若干基础科学和技术科学的有效发展。

《物理化学力学进展》编辑组

1988年4月

物理化学力学进展

一九八八卷

目 录

热力学定律的状态场论: (III) 一个新创的热力学第二定律, 耦合律及其可逆过程推演	刘叔仪 (1)
类星体吸收线的分布及其暗示(英文版)	方励之、褚耀泉、朱杏芬 (20)
由EPR谱确定超导化合物 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 的晶体结构(英文版)	赵敏光 (29)
位错象力, 裂端负位错和无位错区的形成	龙期威 (38)
混合价化合物分子内振荡频率的计算	彭景翠 (44)
Kerr-Newman-Desitter时空中的中微子波	王永久、沈有根 (52)
地壳中岩石的变形机制和软化过程	王仁 (61)
一个新的有机硫自由基反应(英文版)	颜达予、赵柱流、师蒙得 (68)
结构材料科学的一个新变量($\dot{T}$ = 温变速率)与 $\sigma_y(T, \dot{T})$ 函数	王美英、张树堂、孙本荣 (75)
周期沉淀现象和扩散不稳定性	李如生 (81)
激光诱导自由基调聚反应的研究	张临阳、龚梦熊、王冬青 W. Fuss、K. L. Kompa (87)
导向晶化合成洗涤沸石(英文版)	施其宏、曹建湘 (105)
Nb ₃ Sn微型电缆中的应力效应	方俊人、肖爱英、黎达荣 (98)
X射线对双(对甲苯磺酸)-2, 4-乙二炔-1, 6-二醇酯的作用	何平笙、彭建邦、黄巧莲等 (108)
电化学渗氢的计算机分析	曹金兰、周作祥、王春明、王者福、乔园园 (114)
低温下聚乙烯的热导率(英文版)	彭景翠、颜永红 (121)
热力学定律的状态场论: (II) 热力学位的参量定理	刘叔仪 (128)

PROGRESS IN PHYSICS, CHEMISTRY MECHANICS

CONTENTS

State-Field Theory for the Laws of Thermodynamics: (IV) A New Second Law of Thermodynamics: the Law of Coupling and Its Applications for Reversible Processes	Liu Shu-l(1)
The Distribution of QSO Absorption Lines and Its Implication	L. Z. Fang Y. Q. Chu and X. F. Zhu (20)
Determination of the Local Structure of the Super-conduction Compound $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$ from the EPR Spectrum	Zhao Min-Guang (29)
The Dislocation Image Force, Negative Sign Dislocations and the Formation of Dislocation-Free Zone at a Crack Tip	C. W. Lung (38)
Evaluation of the Rate of Electron Transfer in Intramolecule for the Mixed Valence Compound.....	Peng Jingcui (44)
Neutrino Waves in Kerr-Newman-De Sitter Space-Time	Wang Yongjiu Shen Yougen (52)
A New Organosulfur Free Radical Reaction.....	Yan Dayu Zhao Zhuliu Shi Mengde (61)
A New Variable (Time Rate of Temperature Change, $\dot{T}$) for Structural Material Science and the Function $\sigma_y(T, \dot{T})$	Wang Meiyong Zhang Shutang Sun Benrong (68)
Periodic Precipitation Phenomena and Diffusion Instability.....	Li Rusheng (75)
Studies on Laser Induced Radical Telomerization	Zhang Linyang Gong Mengxiang Wang Dongqing W. Fuss K. L. Kompa (81)
Stress Effect in Nb ₃ Sn Microcables.....	Fang Jenren Xiao Aiyong Li Darong (87)
Synthesis of Detergent Zeolite by Directing Crystallization.....	Shi Qihong Cao Jiaxiang (98)
Effect of X-Ray on Bis(p-Toluene Sulfonate) of 2, 4-Hexadiyne-1, 6-Diol	He Pingsheng Peny Jianbang Wang Qiaolian(108)
Application of Computer in Electrochemical Permeation of Hydrogen.....	Chao Jinlan Zhou Zuoxiang Wang Chunming Wang Zhefu Qiao Yuanyuan(114)
The Thermal Conductivity of the Polymer Polyethylene at Low Temperatures	Peng Jingcui Yan Yonghong(121)
State-Field Theory for the Laws of Thermodynamics: (II) Parameter Low of Thermodynamic Potential.....	Liu Shuyi(128)

热力学定律的状态场论: (III)一个新创的热力学第二定律, 耦合律及其可逆过程推演

刘 叔 仪

(中国科学技术大学)

摘 要

本文为作者创始于1979年的热力学状态场论[1]—[10]之续,目的是要新创一个热力学第二定律,根据[9]文,只需用第一定律即可证明熵的定性存在:

[第一定律的熵存在定理][9]:

$\{dE = -\delta A_R\} \xrightarrow{\delta Q_R=0}$ 除此而外,第一定律不能给出熵的任何其他信息。	可逆绝热曲线成簇(互不相交,奇点在外),有某一个以可逆绝热曲线为等值线的态函数S存在,称为熵,满足; $\delta Q_R=0$时, dS(全微分)=0。
---	---

按此结果,既然熵已经存在于第二定律之前,就有严格的根据在新创第二定律的律文中显型地提到熵(并在第一二两定律的基础上去完成熵的全部理论),本文乃以热量与熵两者作过程方向规律描述,研究得出一个热熵型的新第二定律,称为耦合律。

单纯物系不能由低熵态趋于高熵态而又同时放出热量。〈耦合律〉

一个新热力学第二定律的必要性传统的克劳休斯与卡诺的第二定律理论预设条件太多太重,结果并不完全,不可逆部分的理论大路不通(见表1),而且有关概念不清楚;

对于熟悉热力学中热与熵两概念及关系的读者们,耦合律律文本身的真实可靠性是明显的。在状态场论的基础上,耦合律不需预知温度与物态方程的概念,也不用任何未经证明的关系,只须用(V, P)坐标系与第一定律,就可以得出(表2)中的可逆过程这些与将报告于下一论文中的不可逆过程第二定律等新旧结果所构成的完整理论,其概念分明。

(表1) 克劳休斯—卡诺热温型的第二定律及推演:

卡诺热机效率 η 中的理论条件: ①②可逆恒温绝热两簇曲线存在; 并用了循环过程的热力学第一定律;	克劳休斯第二定律: 热不能由低温物移到高温物而又不引起其他改变。
↓	
绝对温标 T ; 可逆卡诺原理: $dS = dQ/T$; $\eta_{IR} < \eta_R$	
由于非恒温不可逆热与不可逆卡诺循环无关系, 理论推导在此不通	$\Rightarrow \left[dS > \frac{dQ}{T} \right] \Rightarrow$

(表2) 本文热熵型热力学第二定律的理论推演:

状态场论及 (v, p) 坐标; 第一定律; 耦合律。	温度的概念始于理论绝对温标: $T = \frac{\partial Q_R}{\partial S} \geq 0$; $\partial Q_R = T dS$; 物态方程的概念始于理论物态方程 总系统有一个耦合模型
↓	↓
$\delta Q, dS$ —两平衡态间不可逆自动过程的热量与熵变;	$dS > \frac{\delta Q}{T}; \dots \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{不可逆耦合律的新} \\ \text{旧结果见下一论文。} \end{array} \right.$

传统概念认为熵是单独属于第二定律。这个概念是不准确的: 由(表1)(表2)皆可看出, 熵是出自第一、二两个定律, 即使传统的克劳休斯—卡诺理论中也不能不用第一定律才得出熵 S 的存在证明来! 因而本文作者希望耦合律的出现将导致热力学的其他新发展。

符号定义与预备概念

(1) 热力学的〈单值变量〉 $(y_1, y_2, \dots, y_k, \dots, y_n)$: 这是物系的 n 个平衡态性质, 在每一个平衡态上每一个 y_k 都只有一个单一的数值; 用作矢量的分量时, 全部 y_k 都不带量纲。

(2) 热力学的卡氏坐标系 $(y_1, y_2, \dots, y_f)$: n 个单值变量中只有 f 个是独立的, 取某 f 个作一个卡氏坐标系 $(y_1, y_2, \dots, y_f)$ 。

(3) 热力学〈(平衡)状态空间〉 Ω^f : 热力学坐标系 $(y_1, y_2, \dots, y_f)$ 所描写的空间 Ω^f 称为〈状态空间〉, 内中的一个点或点位矢 $\mathbf{r}$ 描写物系的一个平衡态;

〈状态空间〉: $\Omega^f = (y_1, y_2, \dots, y_f)$ 空间 $= Sp(y_1, y_2, \dots, y_f)$;

$\mathbf{r} = [y_1, y_2, \dots, y_f] = (\text{平衡态}) \in \Omega^f$

[例](图1): $(y_1, y_2) = (V, P) = (\text{体积}, \text{压强})$;

$\Omega^2 = Sp(V, P)$, $\mathbf{r} = [V, P]$ 。

(4) 热力学的〈态函数〉 Φ : 单值状态变量 $(y_1, y_2, \dots, y_f)$ 的单值连续可微分函数 Φ 称为〈态函数〉, 它只存在于状态空间 Ω^f 之内;

$$\Phi = \Phi(y_1, y_2, \dots, y_f) = \Phi(\mathbf{r}), \quad \mathbf{r} \in \Omega^f;$$

$$\oint_C d\Phi = 0; \quad (\text{回路 } C) \subset \Omega^f;$$

$d\Phi = (\Omega^2 \text{ 内的连续全微分}).$

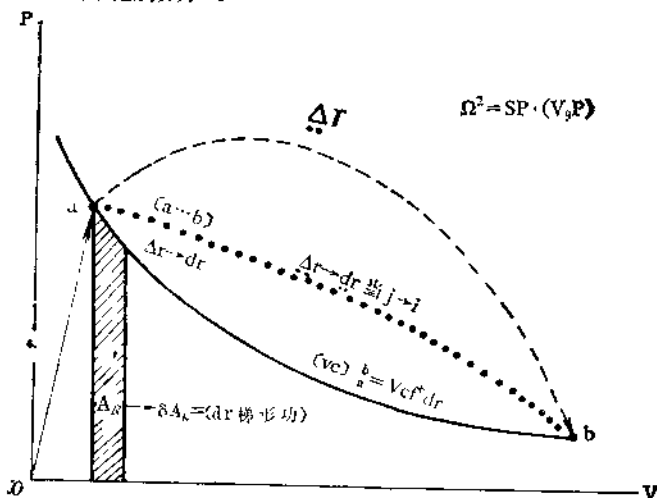


图1

(5) Ω^f 内连续向量定义: 向量有两个数学定义, 第二个向量定义是: 定向直线段称为向量: $\left(\begin{smallmatrix} a \\ \bullet \end{smallmatrix} \nearrow \begin{smallmatrix} \bullet \\ b \end{smallmatrix} \right)$. 热力学的可逆过程就是出自 Ω^f 内的这种连续向量.

(6) 微可逆过程 $d\mathbf{r}$, 如(图1): 速率为无限慢并在正反两方向上有二向重演性的过程称为可逆过程. 微可逆过程是平衡态 i 到平衡态 $j \rightarrow i$ 的无限短的直线过程 $d\mathbf{r}$,

$$d\mathbf{r} = \lim_{j \rightarrow i} \left[i \xrightarrow{\delta Q_R, \delta A_R} j \right] \subset \Omega^f$$

$$\Phi(i); \quad \Phi(j) = \Phi(i) + d\Phi;$$

$$y(i); \quad y(j) = y(i) + dy.$$

$(\delta Q_R, \delta A_R) = (\text{可逆微过程的热与功}).$

可逆微功 δA_R 有两种算法:

$$\delta A_R = p dV = (\text{矩形微功});$$

$$\delta A_R = (d\mathbf{r} \text{ 定义的梯形面积}) = (d\mathbf{r} \text{ 梯形功}).$$

$d\mathbf{r}$ 的可逆性: 因为过程的速率为无限慢, 其中间态为「准平衡态」, 只偏离平衡态无限小, 故两者的有限数值描写皆在 Ω^f 之内, 故过程为 $d\mathbf{r}$ 连续直线段向量, $\pm d\mathbf{r}$ 共线, 故过程可作二向重演.

(7) 有限可逆过程的矢练 ($VC \equiv \text{Vector Chain}$, 矢练) $[VC]_a^b$: 将不可数的无限多个微可逆过程矢 $d\mathbf{r}$ 连续首尾相接而成的图形称为「有限可逆过程矢练」 $[VC]_a^b$, 它代表有限可逆过程 $\tilde{ab}$,

$$[VC]_a^b = VC \int_a^b d\mathbf{r} = (\text{矢练图形}) \approx \vec{ab}, \dots (\text{图1})$$

因为: $d\mathbf{r}$ 为可逆; 所以 $[VC]_a^b$ 为可逆.

按有限可逆过程矢练 $[VC]_a^b$ 的连续可微分性($d\mathbf{r}$ 为 $\widetilde{ab}$ 过程曲线的切线矢),故可逆过程功积分

V_R 常收敛为:

$$A_R = \int_a^b (d\mathbf{r} \text{ 梯形功}) = (\widetilde{ab} \text{ 曲线下的面积}).$$

(8) 热力学恒参量过程曲线簇:

无限长的恒 y 过程矢练(某曲线为 $\mathcal{L}_{\infty}$)表为:

$$[VC]_{\infty} = \lim_{a \rightarrow -\infty} [VC]_a^b d\mathbf{r},$$

这里有一个热力学态函数存在的簇性判据定理,谓:如果某 (y_1, y_2) 平面中有成簇的曲线,即有不可数的无限多条曲线,

$$f(y_1, y_2) = C; C \text{ 取连续值},$$

它们互不相交(奇点在外),并连续地填满此 (y_1, y_2) 平面,则此平面内有某一个(多个中的某一个)以这簇曲线 $f(y_1, y_2) = C$ 为等值曲线簇的态函数存在。不相交条件证明 $f(y_1, y_2)$ 函数在一个状态上只有一个单一的数值, $f(y_1, y_2)$ 本身就是一个以 $f(y_1, y_2) = C$ 为等值线的态函数。则任取一个 $\Phi = \Phi(f)$ 函数,其等值线亦为 $f = C$, Φ 为满足热力学条件的态函数。

(9) 离散点偶向量的定义:向量的第一个数学定义是:定向点偶 $(a \cdot b)$ 称为向量,中间的(开直线段——)不属于向量。这种离散点偶向量是在 Q^f 空间之内描写经典热力学不可逆过程的自然数学实体:

(10) 经典不可逆过程 $d\mathbf{r}$,经典不可逆过程是两个平衡态 (i, j) 之间的非平衡过程,只有 (i, j) 两点在 Q^f 之内,非平衡过程(——)本身则在 Q^f 之外,而且,目前还没有单一的可以描写的轨迹——(虚线(——))代表这些情况。要以 Q^f 为基础(只能如此)来描写这种过程,这就是下列定义所代表的点偶过程:

$$d\mathbf{r} = \lim_{i \rightarrow j} \left[\begin{array}{c} \text{图1} \\ \text{曲线} \end{array} \right] \dots\dots (图1)$$

$$\begin{array}{ll} \Phi(i); & \Phi(j) = \Phi(i) + d\Phi, \\ y(i); & y(j) = y(i) + dy. \end{array}$$

$$(i, j) \subset Q^f; \quad (i \cdot j) \not\subset Q^f$$

$$(dQ; dA) = d\mathbf{r} \text{ 过程的热与功}$$

内中的增量不是连续全微分而是离散微差分:

$$\left\{ \begin{array}{l} d\Phi \\ dy \end{array} \right\} = \lim_{i \rightarrow j} \left[\frac{\Phi(j) - \Phi(i)}{y(j) - y(i)} \right] = (\text{离散微差分}),$$

$\Phi = E(\text{内能}); H(\text{焓}); S(\text{熵}); F(\text{功函}); Z(\text{自由能}); T(\text{绝对温标}).$

$$y = V, p, T, \dots\dots$$

有限不可逆过程,有两种,一种是«单点偶过程»,如(图1)中的 $\Delta\mathbf{r}$ 过程,

$$\Delta\mathbf{r} = \left[\begin{array}{c} \text{图1} \\ \text{曲线} \end{array} \right], \quad \Delta\Phi = [\Phi(j) - \Phi(i)]$$

$$\Delta y = [y(j) - y(i)]$$

$$(i, j) \subset \Omega^I, \quad (\sim) \not\subset \Omega^I.$$

另一种是图1中的“密离散过”，它是可数的无限多个微点偶 $d\mathbf{r}$ 接成的离散矢练，

$$[a \cdots b] = \lim_{j \rightarrow \infty} VC \sum_{k=1}^j (\Delta \mathbf{r}_{i,j})_k$$

这些有限不可逆过程将出现于第二定律的分析中。

§ I 绪 论

本文为作者创始于1979年的热力学状态场论[1]—[10]之续。[10]文由热力学位 Φ 的定义，

$$\begin{cases} d\Phi_r = -\delta A_R; \quad \Phi = (\text{态函数}); \\ y = (\text{某种情况不明的热力学恒参量}), \\ \Phi_r = (\text{恒}y\text{位}), \end{cases}$$

按下列程序(细节内容见[10]文)，

$$\begin{cases} [d\Phi_r = -\delta A_R] \equiv \\ \equiv [\delta A_R \text{ 梯形微功为可积分}] \\ \Rightarrow [d\mathbf{r}, \text{方向为单一}] \\ \Rightarrow [\text{恒}y\text{过程曲线成簇}] \\ \Rightarrow [y \text{ 是一个态函数, } \mathcal{L}_\infty \text{ 为其等值曲线}], \end{cases}$$

得到了本文所需的下列定理:

[热力学位的参量定理] 恒 y 位过程曲线
或其矢练成簇:

$$[VC]_\infty = \lim_{a, b \rightarrow \infty} VC \int_a^b d\mathbf{r}, \text{ 成簇,}$$

(I-1)

y 是一个态函数, 其等值曲线为 $\mathcal{L}_\infty$ 曲线。

将以上推导中的热力学位定义改为可逆绝热过程的热力学第一定律,

$$(dE)_{\delta Q_R=0} = -\delta A_R,$$

立刻有[9]文中作了细节证明的另一定理,

[第一定律的熵存在定理]:

$[dE = -\delta A_R]_{\delta Q_R=0} \Rightarrow$	可逆绝热过程曲线成簇 (互不相交, 奇点在外),
除此而外, 第一定律不能给出熵的任何其他信息。	有某一个以可逆绝热曲线为等值线的态函数 S 存在, 称为熵, 满足: $\delta Q_R = 0$ 时, dS (全微分) $= 0$

(I-2)

这个定理的重要性在于证明了熵已经
存在于热力学第二定律之前, 所以第
二定律的新律文中就可以显型地提到
熵 (并在第一、二两定律的基础上去
完成熵的全部理论)。

(I-3)

本文的目的就是按(I-3)式的理论通路研究出一个新的热力学第二定律。为何须如此? 如文前摘要中的(表1)所示, 传统的克劳休斯—卡诺理论的条件太多太沉重, 而所得结果既不完全也概念不清。

这里注意到, 流传至今的克—卡理论中, 对于经典热力学的两种过程缺乏严格处理, 概念与符号都混乱, 有两不分:

(1) 不分连续过程与点偶过程, 一律用数学上的连续微分符号: $d()$;

(2) 不分全微分与非全型, 也一律用连续全微分符号: $d()$ 。

知名的“卡诺—克劳休斯关系”为[12]:

$$\left. \begin{aligned} dS &= d_e S + d_i S = \frac{dQ}{T} + d_i S, \\ d_e S &= -\frac{dQ}{T}, \quad d_i S = \text{“熵产生”} > 0 \\ dQ' &= T d_i S = \text{“未偿热”} \end{aligned} \right\} \quad (\text{I-4})$$

由于上述两不分与过程概念混乱, 直到今日, (I-4)式热力学意义未全部得到澄清!

§ II 耦合律——一个新的热力学第二定律

(一) 一个新的热力学概念——«耦合»

(译为Coupling)

[总系的定义] 被研究的宏观对象«物系»
与和它发生热功交换的宏观«环境»
合起来称为«(热力学)总系»。

(II-1)

为使热力学的原则与概念有一个宏观物质的明确根据, 本文提出一个新概念, 称为«耦合»

[耦合的定义] 如果物系与环境的配合能产生«热力学过程», 即能用单质变量与态函数描写的, 物系的宏观过程, 则称此种物系与环境的配合为«耦合»(coupling)。

(II-2)

[反例 1] 一个有几个小分子的真空容器内之物系与恒温环境的配合不是耦合, 这样配合成的总系不是热力学总系。几个小分子组成的物系只服从量子力学, 不服从热力学。

[反例 2] 一个外表有不均匀边界条件内部有完全不均匀场的静力弹性连续介质微分场论系统与其热功交换环境之配合不是耦合, 因为此种连续介质微分场论系统没有热力学的单质变量与态函数 (这点, 将另文作细节证明, 但总的说来, 宏观单质变量与态函数只存在于或大或

小的宏观均匀场), 因而它即使是静力弹性系统, 也没有热力学可服从。

那末, 什么样的物系与环境的配合才算是耦合呢? 这个问题有两方面,

在现象上, 热力学总系必须有一个耦合模型, 这尚待作出来, 后详;

在理论上, 为要产生热力学过程, 物系与环境必须满足某种概括的《耦合条件》——在本文的理论中, 这种概括的耦合条件不是别的, 就是作为过程方向规律的某种热力学第二定律。

(二) 耦合热(Heat of Coupling)

按照(I之3)式中开拓出的严格理论通路, 自然而然地会用热量与熵变这两个出现于第二定律之前的数量来研究总系中的耦合问题。因为没有热源就没有《过程热量》, 所以在耦合关系中, 《过程热量》代表热源; 而《过程熵变》则是物系的熵变, 它在耦合关系中代表物系。故有:

$$\left. \begin{array}{l} \text{《过程热量》(如 } \delta Q_R, \delta Q \text{) 代表热源;} \\ \text{《过程熵变》(如 } dS, dS \text{) 代表物系。} \end{array} \right\} \quad (\text{II之3})$$

所以, 《过程热量》与《过程熵变》的比值 α 既不单属于热源, 也不单属于物系。 α 是热源与物系的共同性质或耦合性质

[耦合热α的定义]产生单位熵变的过程热量 α称为《耦合热》(Heat of coupling), $\alpha = \frac{(\text{过程热量})}{(\text{过程熵变})} = \text{《耦合热》}$ $= (\text{产生单位熵变的过程热量})$ $= (\text{热源与物系共同性质或耦合性质}).$	(II之4)
---	--------

(三) 一个新的热力学第二定律——《耦合律》

本文的热力学第二定律的研究思路是: 热力学并非万用灵药, 并非任何物系都服从热力学或具有热力学这门科学。热力学是有学科条件的科学, 并非任意物系与任意环境都能耦合成为产生热力学过程的总系。一个总系要产生热力学过程, 它必须满足某种概括的耦合条件——这就是本文的热力学第二定律。本文按(I之3)式中用开拓出的严格理论通路与(II之2)式的耦合概念, 以《过程熵变》与《过程热量》及《耦合热》为研究新的第二定律的律文的根据, 反复分析了各种纵横交错的热力学现象的复杂内容, 最后得到一个概括的规律作为耦合条件, 这是本文的新热力学第二定律, 称为《耦合律》:

[耦合律] (Law of Coupling), 单纯物系不能由低熵态趋于高熵态而又同时放出热量。	(II之5)
---	--------

《耦合律》是《热熵型》的热力学第二定律, 区别于《克劳休斯—卡诺》的《热温型》的第二定律, 两者都取过程方向规律的形式。用耦合律可作出(表2)中的完全推演。在此之前, 先明确

研究可逆过程热力学的两种出发点。

(四) 本文研究可逆过程热力学第二定律所用的出发点与所追求的目的。

传统的出发点与所追求的结果是：由第一定律的热量非全型方程出发，

$$\delta Q_R = (dE + \delta A_R) = (\text{非全型}),$$

意图为 δQ_R 找到一个积分因子从而得到熵的微分方程。

$$(\text{积分因子})\delta Q_R = (\text{积分因子})(dE + \delta A_R) = (\text{全微分}) = dS;$$

本文从一开始就放弃了这种传统的出发点与所追求的目的，但由第一定律的内能全微分方程 dE 出发：

$$\begin{cases} dE = (\delta Q_R - \delta A_R) = (\text{全微分}), \\ E \text{ 存在于 } \Omega^f = SP(y_1, y_2, \dots, y_f) \text{ 之内。} \end{cases}$$

因为 $E = E(y_1, y_2, \dots, y_f)$ ，所以 $(\delta Q_R - \delta A_R)$ 这两个非全型之差构成的全微分表达式中，独立变量是 $(y_1, y_2, \dots, y_f)$ ，非独立的变量则必须是 $(y_1, y_2, \dots, y_f)$ 的单值连续可微分函数，即非独立变量也是单值变量。这样才能使 dE 的第一定律方程成为一个全微分方程，内中的 δQ_R 与 δA_R 各有其单值变量表达式。

因此，本文既不去找积分因子，也不去求熵的全微分方程，而是要求出可逆热量非全型 δQ_R 的单值变量表达式。所以本文的第一个课题是：

$$\left. \begin{array}{l} \text{给定 } dE = \delta Q_R - \delta A_R; \\ \delta Q_R = 0 \text{ 时, } dS = 0, \\ \text{求: } \delta Q_R \neq 0 \text{ 时} \\ \delta Q_R = (?), \text{ 与 } dS \text{ 何关?} \end{array} \right\} \quad (\text{II之6})$$

耦合律(II之5)对可逆与不可逆两类经典热力学过程都成立。以下，先用耦合律处理(II之6)式中的课题并建立起经典热力学总系的耦合模型之后，再用耦合律去处理不可逆过程中存在的一系列问题。

§ III 可逆过程热力学第二定律——可逆耦合律

(一) 可逆耦合热 ζ

在可逆过程情况下，可逆耦合热 $\alpha = \zeta$ 为：

$$\left. \zeta = \frac{\delta Q_R}{dS} \right\} \quad (\text{III之1})$$

(二) 可逆耦合律

现在按可逆过程的种类应用耦合律，内中，对于放热过程，耦合律允许熵不增加——熵降低或熵不变，这是把可逆与不可逆两种过程合论，而可逆放热过程中熵不可能不变，因为熵不变的可逆过程，按热力学第一定律，只有可逆绝热过程。所以，在以下的可逆放热过程中不包括熵不变的情况（以后将看到熵不变的放热过程是不可逆“等端熵过程”）。

$$\left. \begin{array}{l}
 \text{可逆放热过程中熵增加——这触犯「耦合律」;} \\
 \text{可逆放热过程中熵不变——这触犯第一定律;} \\
 \text{可逆放热过程中熵降低——这不触犯任何定律;} \\
 \text{故 } \delta Q_R < 0 \text{ 时 } dS < 0; \\
 \xi = \frac{\delta Q_R}{dS} = \frac{(\text{负})}{(\text{负})} > 0; \delta Q_R = \xi dS;
 \end{array} \right\} \quad (\text{III-2})$$

$$\left. \begin{array}{l}
 \text{可逆放热过程中熵增加——这触犯「耦合律」;} \\
 \text{可逆绝热过程中熵增加——这触犯第一定律;} \\
 \text{可逆吸热过程中熵增加——这不触犯任何定} \\
 \text{律, 故: } \delta Q_R > 0 \text{ 时, } \\
 dS > 0. \\
 \xi = \frac{\delta Q_R}{dS} = \frac{(\text{正})}{(\text{正})} > 0; \delta Q_R = \xi dS;
 \end{array} \right\} \quad (\text{III-3})$$

以上两式建立了一个关系:

$$\xi > 0 \text{ 时, } \delta Q_R = \xi dS \quad (\text{III-4})$$

在此关系 $\delta Q_R = \xi dS$ 中, «耦合律» 又不禁止两个情况,

$$\left. \begin{array}{l}
 \text{«耦合律» 不禁止第一定律的 } \delta Q_R = \xi dS \\
 \text{特况 } (\delta Q_R = 0 \text{ 时, } dS = 0); \\
 \delta Q_R = \xi dS; \\
 0 = \xi \times 0;
 \end{array} \right\} \quad (\text{III-5})$$

$$\left. \begin{array}{l}
 \text{«耦合律» 也不禁止 } \delta Q_R = \xi dS \text{ 在 } \xi = 0 \text{ 时} \\
 \text{«无热过程» 特况:} \\
 \xi = 0 \text{ 时, } \xi Q_R = 0; \delta Q_R = \xi dS; \\
 0 = 0 \times dS_0.
 \end{array} \right\} \quad (\text{III-6})$$

顺便提一句: (III-6) 式的特况是热力学第三定律的特况。而第三定律并不露头于 (III-6) 式中, 因为第一二两定律都不知道 $0 = 0 \times dS$ 时, $dS = (?)$ 。

归纳起 (III-4, 5, 6) 三式, 有可逆耦合律为,

$$\boxed{\begin{array}{l} \text{[可逆耦合律]:} \\ \delta Q_R = \xi dS; \xi \geq 0. \end{array}} \quad (\text{III-7})$$

如此, 则 (II-6) 式的课题化为:

$$\left. \begin{array}{l}
 \text{给定: } dE = (\delta Q_R - \delta A_R); \\
 \delta Q_R = \xi dS; \xi \geq 0; \\
 \text{求证: 可逆耦合热 } \xi \text{ 是一个态函数.}
 \end{array} \right\} \quad (\text{III-8})$$

在以上推演中, ξ 的单值性不明, 故有 (III-8) 式中的课题, 分两步在以下 (三) (四) 小节中作证明。

(三) 恒 ξ 过程的恒 ξ 位 F_ξ 之证明

«可逆耦合律» 允许 ξ 取非负常数值,

$$\zeta = (\text{常数}) \geq 0,$$

这肯定了「恒 ζ 过程」之存在。现在研究恒 ζ 过程：将 $\delta Q_R = \zeta dS$ 代入第一定律后再施加恒 ζ 条件，立刻有：

$$[dE = \zeta dS - \delta A_R]_{\zeta} \Rightarrow [d(E - \zeta S)]_{\zeta} = -\delta A_R \Rightarrow [dF_{\zeta} = -\delta A_R].$$

内中的 $F_{\zeta} = (E - \zeta S)_{\zeta} = [E - (\text{常数})\zeta]$ ，为两个态函数 (E, S) 的线性和，故为另一个态函数，而且是一个热力学位，即恒 ζ 位。故在恒 ζ 过程中存在着一个恒 ζ 位：

$$\left. \begin{aligned} dF_{\zeta} &= -\delta A_R; \\ F_{\zeta} &= (E - \zeta S)_{\zeta} = \text{「恒}\zeta\text{位」}. \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-9})$$

(四) 恒 ζ 位的参量定理

在「热力学位的参量定理」(I-1)式中，置：

$$\phi_r = F_{\zeta},$$

乃有：

[恒 ζ 位的参量定理] 恒 ζ 位过程的曲线成簇，

$$[VC]_{\infty \zeta} = \lim_{b \rightarrow \infty} VC \int_a^b d\mathbf{r}_{\zeta} \text{ 成簇，}$$

ζ 是一个态函数，改称「绝对温标」，

$$\zeta = T = \text{「绝对温标」} \geq 0.$$

(III-10)

到此，(III-8)式中的课题已告完成。

(五) 新热力学第二定律研究的第一组结果

本文是以热力学状态场论为基础的一个长线研究。经过[9][10]两文与本文到此为止的部份，才得到了「恒 ζ 位的参量定理」(III-10)式，从而有以下的一组结果：

(1) 温度的概念始于理论绝对温标：

按(III-10)式，恒 ζ 位的参量定理也就是恒温位的参量定理：

[恒温位的参量定理]，恒温位过程的曲线成簇，

$$[VC]_{\infty T} = \lim_{b \rightarrow \infty} VC \int_a^b d\mathbf{r}_T \text{ 成簇，}$$

绝对温标 T 是一个态函数：

$$T = \zeta \geq 0$$

(III-11)

这个绝对温标态函数的性质与意义是：

(1) 绝对温标 T 是热源与物系的共同性质，

其数值为非负：

$$T = \zeta \geq 0;$$

(2) 绝对温标 T 是产生单位熵变的可逆热量：

$$T = \zeta = \frac{\delta Q_R}{dS};$$

$$[\text{产生单位熵变的可逆热量}] \times (\text{熵变}) = (\text{可逆热量}).$$

(III-12)