

物理化学力学进展

PROGRESS IN PHYSICS CHEMISTRY
MECHANICS

《物理化学力学进展》编委会



3

1992

地震出版社

物理化学力学进展

(卷 3)

《物理化学力学进展》编委会

(京)新登字 095 号

物理化学力学进展

(卷 3)

《物理化学力学进展》编委会

*

地质出版社出版

北京民族学院南路 9 号

中国地质大学轻印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

全国各地新华书店经售

787×1092 1/16 15 印张; 387 千字
1992 年 12 月第一版 1992 年 12 月第一次印刷
印数 0001—1165

ISBN 7-5028-0795-0/O · 17

(1188) 定价: 12.00 元

前 言

PPCM 是进展型的年鉴,每年一卷,自卷 3(1992)开始,由地震出版社与 PPCM 的编辑委员会协作出版,刊登七种基础科学与技术科学两方面的创造性的科学研究论文:

┌单学科:物理、化学、力学

└双交叠学科:物理化学、化学力学、物理力学

┌三叉交叠学科:物理化学力学

PPCM 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,都是这三个学科的交叉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之内的学术工作,在国内实际上在蔚然成长,方兴未艾,正以高速发展在 90 年代后期升上一个科技台阶!

PPCM 编委会有刘叔仪,蒋丽金,王仁, R. A. 马库斯,秦元勋, R. N. 波特,姜圣阶, H. 罗彼兹,杜庆华,许顺生,翁显汉;谢去病,龙期威,万国江,赵敏光,李成;刘培智,王永久,李如生,罗久里,张中良,谢鸿森,郑宝山,吴声昌,伍小平,张永锋等基础科学家与技术科学家。

当然,在这样的三学科相交领域内,存在着大量的困难问题与复杂问题须严谨对待。PPCM,作为一个新兴的自然科学阵地,对于这些问题自应有独立的原则观点,例如:

(1) 物理化学力学这三个学科的每一个又各自包括若干个小领域。任取两个学科的各一小领域,能否使两者跨学科相交?也就是说,这样的两个小领域内的两种理论能否相容和联立?这个基本问题迄今在基础科学与技术科学中都没有认真研究过!例如,力学中的点上微元 dv 的状态与物理学中的热力学系统的宏观状态两者就绝对不相容;

(2) 对于过去 30 年内出现于个别学科中的,被称为某种“热力学”的错误概念与数学符号合成的混乱堆砌,以及所谓“不可逆过程的熵存在证明”,PPCM 不能苟同;

(3) 对于某些世代相传了 350 多年而今犹盛传于化学界的个别巨大的严重传统热力学错误,PPCM 只能予以严格的否定。

作为一个百家争鸣的新兴自然科学阵地,PPCM 欢迎海内外学者与读者投稿,

发表严格高论，以共同谋求基础科学与技术科学的跨世纪大发展，谨以此相互共勉于天涯与比邻。

调寄《哨遍》

诸子百家，世代物华，万里春江水流。觅风骚众亿盈盈处，见群山绰约多丽。破天荒、襟怀久怀归计。蘑菇云下论功罪。喜电脑痴情，激光细语，材料千珍百异。正兢兢业业事长追，物化力、交叉出新思。今建斯坛，处囊脱颖，冀多毛遂。

信息满天飞，是非优劣能评几？《戚氏》风流短，《离骚》千载冰辉。越行路崎岖，花明柳暗，酸甜苦辣攀登际。可弄斧班门，他山取石，开新拓正而起。更乱中寻理费心机，角尖内、观天阔星稀。溉鲜花朵朵非易，轻轻抛了才志；惹得青山怒，怨华章外流逝不住，儿女中原羞否？赖君真有许多筹，命破山日夜增垒。

刘叔仪

1992年4月于北京

物理化学力学进展 (PPCM)

第三届编委会名单 (1992)

主 编: 刘叔仪

顾问主编: 蒋丽金 R. A. 马库斯 王 仁 R. N. 波特 秦元勋
H. 罗彼兹 姜圣阶 杜庆华 许顺生 周世勋 翁显汉

副 主 编: 谢去病 万国江 (常务) 龙期威 赵敏光 王永久
周又元 罗久里 王仲仁 李如生 伍小平 张淳源
张永锋 严子浚 黄明宝 吕日昌 吴声昌 彭景翠

部分编辑委员 (Section Editors) (按中文姓氏笔画排序):

R. A. 马库斯 万国江 王 仁 王仲仁
王连忠 (常务) 王美英 (常务) 王良瑜 (常务)
王永久 田宗漱 刘培志 刘孝纯 刘叔仪 许顺生
伍小平 何平笙 吕日昌 何天敬 李如生 李 成
李中辅 严子浚 H. 罗彼兹 吴声昌 罗久里
陈丽璇 (常务) R. N. 波特 周作祥 周世勋 郑宝山
赵敏光 张临阳 张永锋 张淳源 张中良 (常务)
胡照林 施其宏 秦元勋 翁显汉 唐德贵 高尚惠
黄明宝 彭景翠 谢鸿森 (常务) 谢去病 惠腾恩
蒋丽金 熊振邦 (常务) 魏爱雪

英文编委: 翁显汉

编委会秘书: 唐德贵

本刊顾问主编 R. A. 马库斯教授

荣获 1992 年诺贝尔化学奖



鲁道夫·马库斯教授是国际著名的科学家，化学反应速率理论的权威学者。在此领域里他作出了许多杰出贡献。他的创造性的工作和活跃的开拓性思想启迪了无数理论家和实验家。由于在分子间电子转移方面的基础理论的突出成就，他荣膺 1992 年诺贝尔化学奖。

电子转移反应的“马库斯理论”成了解释许多实验结果的奠基石，包括复杂过程的反应速率，马库斯交叉反应关系，马库斯倒置区，分子几何效应，剂效应，反应的标准自由能，电化学过程和生物电子转移。马库斯的工作提供了一种

数学模式用以计算在不破坏化学键的前提下电子在分子间跃迁时的快慢和方向。

马库斯还将电子转移的思想推广到质子、原子和基团的转移。这些工作开拓了有机和生化中有关原子和基团转移反应的理论研究。

标志着现代单分子反应理论的 RRKM 是由马库斯基于 RRK 理论而发展的。这一理论现今为实验学家广泛地用以解释包括诸如从热裂到异构化，从光激发到活化的化学过程或束过程等单分子速率现象。总之，这一单分子反应速度理论几乎是无所不包的。RRKM 理论的胜利推进了非 RRKM 现象的理论研究。马库斯教授本人也是非 RRKM 现象的研究的先驱。

马库斯在非弹性和反应性碰撞以及束缚态的半经典理论方面的开创性研究值得人们可以理解应用广泛的经典轨迹计算的优点和局限性，而这种计算方法常用于研究分子束、红外化学荧光等有关现象。

马库斯还作了许多其它颇具影响的贡献。诸如提出“自然碰撞坐标”的概念，处理原子转移的反应哈密顿算符，“马库斯—海尔钦路径”，以及最近的将人工智能方法引入分子内动力学，特别是分子内的能量转移的研究。

Professor Rudolph A. Marcus

Prof. Rudy Marcus is internationally well-known and the leading scientist in theories of chemical reaction rates. He has widely been acclaimed for his many outstanding contributions to this field. His creative works and active original ideas have stimulated numerous subsequent experimental and theoretical researches by various scholars. He won the Nobel Prize in chemistry in 1992 for his fundamental theories of how electrons transfer between molecules.

"Marcus Theory" of electron transfer reactions established the cornerstone for understanding experimental data in many aspects, including the calculation of reaction rates for these complex processes, the "Marcus cross-reaction relation", the "Marcus inverted region", the effect of molecular geometry, solvent, and standard free energy of reaction, electrochemical processes and biological electron transfers. The work provides a mathematical way to determine how fast or slow, or in what direction, electrons jump between molecules without breaking chemical bonds.

Marcus has also generalized the electron transfer idea to other transfers of proton, atoms and groups. This work pioneers the path of theoretical study of atom transfer and group transfer reaction in organic chemistry and biochemistry.

"The RRKM theory" developed by Rudy Marcus, based on the earlier RRK theory, represents the advent of the modern theory of unimolecular reactions. This theory is widely used today by experimentalists to interpret measurements of all kinds of unimolecular rate phenomena, from thermal dissociation to isomerization, from photoexcitation to activation, both chemically and in beams. In summary, it is nearly all-inclusive. The success of RRKM theory has encouraged extensive studies for "non-RRKM" behavior. Marcus himself has been in the forefront of exploring the non-statistical behavior.

Marcus pioneering research on semiclassical theory of inelastic and reactive collision and bound states provided a basis for understanding the merits and limitations of the wide and practical use of classical trajectory calculations to investigate molecular beam, infrared chemiluminescence and relevant phenomena.

Marcus has also made many other influential contributions, including the introduction of the concept of "natural collision coordinates", a reaction Hamiltonian for treating atom transfer, the "Marcus-Coltrin path", and most recently, the introduction of Artificial Intelligence searches to the study of intramolecular dynamics, particularly, the study of energy transfer within molecules.

目 录

新创热力学第二定律耦合律, 状态律与两种气体模型	刘叔仪 王美英 (1)
20 世纪 50 年代初期中国的固体强度理论在金属塑性 成形中的重要应用成果	王仲仁 (39)
高能 PP 反应中的总体量子数补偿	谢去病 (52)
高原湖泊沉积物孔隙水碳酸盐体系的研究	唐德贵 万国江 (60)
交换反应对 CO 在金属表面的吸附和脱附动力学的影响	吕日昌 宋真等 (76)
爱因斯坦场方程的一个新的严格解 (英文版)	王永久 唐智明 (89)
有限嵌套分形结构的特性及其分维测试方法	龙期威 穆在勤 (95)
应用 Ward 恒等式和累积量展开研究二维 Ising 模型的 一个尝试	宋永 染 等 (104)
热粘弹性计算断裂力学框架 (英文版)	张淳源 卡里哈罗 (112)
广义平面应力特征线理论的研究	王桂兰 贺毓辛 (123)
薄钢板深冲成形的弹塑性有限元分析	康永林 王先进 (129)
高密度下费米系统的基态结构	高尚惠 杨寅立 (135)
磁控溅射镀含 Ti 不锈钢薄膜耐蚀性的研究	李辉勤等 (140)
有关的学术背景简介	编者 (150)
热力学第二定律 学术讨论专栏 新创热力学第二定律耦合律的反例	胡照林 (157)
胡照林的错误“反例”被其状态错误与学科错误推翻两次, 又被共端过程热力学第一定律所淘汰	王美英 (161)
有限时间热力学的重要应用	严子浚 陈丽璇 (173)
冷核聚变研究的热力学基础	张中良 刘叔仪 (185)
由新创热力学第二定律耦合律到电池过程的双向耗散判据	刘叔仪 (201)

Catalogy of PPCM Vol. 3

The New Second Law of Thermodynamics, The Law of Coupling; The State Rule and Two Gas Models	Shu-I Liu and Meiying Wang (1)
Important Application of The Early 1950s Solid Strength Theory of China to Metal Plastic Forming	Zhongren Wang (39)
Global Compensation of Quantum Numbers in High Energy PPReaction	Qubing Xie (52)
Study of Carbonate System of Sedimentary Pore-Water in Plateau Lakes	Degui Tang and Guojing Wan (60)
The effects of Exchange Reaction on The Carbon Monoxide Adsorption and Desorption Kinetics to Metal Surface	Richang Lu, Zhen Song and Rensheng Zhai (76)
A New Exact Solution of Einstein Field Equations	Yongjiu Wang and Zhiming Tang (89)
Property of the Fractal Structure with Finite Number of Generations	Quwei Long and Zaiqin Mu (95)
A Trial Application of Ward Identities and Cumulant Expansion to Studing the 2-dimensional Ising Model	Yongshen Song, Shaokang Zhou and Peiying Zhao (104)
A Framework of Thermoviscoelastic Computational Fracture Mechanics	Chunyuan Zhang and B. L. Karihaloo (112)
The Study of Generalized Plane Stress Characteristic Theory	Guilan Wang and Yuxin He (123)
Elasto-Plastic Finite Element Analysis on Sheet Steel Deep Drawing	Yongling Kang and Xianjin Wang (129)
The Ground State Structure of Fermi System at High Density	Shanghui Gao and Yinli Yang (135)
Corrosion Behavior of Amorphous 321 Stainless Steel- Titanium by Magnetron Sputter Deposition	Huiqin Li, Dejun Yang and Honghui Zhou (140)

Specific Discussion about The New Second Law of Thermodynamics, The Law of Coupling

About this discussion	Editors (150)
Comment on The New Second Law of Thermodynamics, The Law of Coupling	Zhaolin Hu (157)
Mr. Hu's "counter Example" is wrong because of its wrong state condition and subject content, It Violates the First Law of Thermodynamics about The Pair of Co Terminal Processes	Meiying Wang (161)
Important Application of Finite Time Thermodynamics	Zijun Yan and Lixuan Chen (173)
Thermodynamics Theory of Cold Nuclear Fusion (C. N. F.)	Zhongliang Zhang and Shu-I Liu (185)
From the New Second Law of Thermodynamics, The Law of Coupling, To Dissipation Criteria in Both Directions of Electric Cell Process	Shu-I, Liu (201)

新创热力学第二定律耦合律, 状态律与两种气体模型

刘叔仪*

(中国科学技术大学应用化学系 合肥 230026)

王美英*

(中国科学技术大学近代力学系 合肥 230026)

摘 要

1979—1991 年间本文作者创建成—门新学科, 称为热力学状态场论 (State-Field Theory of Thermodynamics) $\equiv$ (S-F. TOT—以下用此缩写)。本文的目的是将已经建成的 (S-F. TOT) 理论体系^[1-6]在深度与广度上细致明朗地发展成为一个 (S-F. TOT) 的严格理论体系 (Strict Theoretical System) $\equiv$ (STS)。本文得到的新结果如下。

(一) 新建立一个状态论 (Theory of States) $\equiv$ (TOS)

状态论只是就状态论状态而不涉及过程与热力学三定律, 内中包括一系列新的原理和定理, 如:

[平衡态原理] 见 § II 之前的 (TOS—1) 式
 [状态变量原理] (TOS—2) 式
 热力学的本性 § II 中之 (II—1) 式
 统计热力学的本性 (II—5) 式, (II—6) 式
 一般状态律 (General State Rule) $\equiv$ (G. S. Rule) (III—2)
 平衡态理想气体模型 (E. IG. Model) 的平衡状态律 (E. S. Rule) 及其热力学平衡态函数 (T. E. S. Function) $\Phi_k(T, V)$ (III—3) 式
 平衡状态流型 $M^{(2)}$ 图 (III—1), (III—4) 式, (III—5, 6, 7) 式
 保持性投影 ($\Rightarrow$) (III—9) 式

(二) 新建立了一个过程论 (Theory of Processes) $\equiv$ (TOP)

过程论只是就状态与过程论过程而不涉及热力学三定律, 内中包括一系列新的原理和定理, 如:

过程论的两个禁律和一个开放律 § IV 之前的 (TOP—1, 2, 3) 三式
 经典不可逆过程 (Classic IR. P) 与状态流型 图 (IV—1) 与 (IV—1) 式
 (EIG. Model) 在 (Classic IR. P) 前后的态函数变化 $d\Phi_k = d\Phi_k(T, V)$
 (IV—3) 式

* 通讯地址: 北京市海淀区中关村 15 楼 111 室, 邮政编码 100060.

- 经典热力学的可逆过程 (Classic R. P) (IV-4) 式
 三层结构 (3Layer. S) 的计量合一 (Coincidence of Accountable Amount $\equiv$ COAA)
 概念 (IV-5) 式
 高级无限小的非平衡偏离 (2%) 之两面性: 正常系统 (Normal System)
 与反常系统 (Abnormal System) (IV-4) (2%) 式
 三层结构 (3. Layer. S) 的计量合一 (COAA) 原理 (Principle) 与正常态
 函数 (Normal State Function $\equiv$ N. S. F) 与正常系统 (N. System) (IV-6) 式
 经典热力学可逆过程的总结性定义 (IV-7, 8) 两式
 共端过程 (Pair of Co-terminal Processes) $\equiv$ (PCP) 定义 (IV-9) 式
 状态论 (TOS) 与过程论 (TOP) 的状态共端条件 (State Condition of
 Co-terminality $\equiv$ S. COC) 定理 (Theorem) (IV-10, 11) 两式
 [增量 (Increment) 共端条件 (COC)] $\equiv$ (I. COC) (IV-15) 式
 共端过程 (PCP) 定理 1 (Theorem 1) (IV-16) 式
 共端过程之分类 (Classification of PCP) (IV-17) 式
 (三) 新创立了一个前所未有的热力学第一二定律的状态场论 (S-F. TOT. 2Laws)
 热力学有史以来的可逆过程与不可逆过程并不存在一套能自圆其说的第一二定律的理论
 体系! 在这方面, 热力学状态场论 (S-F. TOT) 的优越性展示在以下的几个理论流程表之中,
 内中的新证明的内容, 有不少是历史性的大创建:

§ VIII 中的表 (VIII-2): 这是一个很清朗的理论体系总结, 它包括

- | | |
|---|---|
| { | 表 (V-1) 中有关的主题结论 1: 淘汰理想气体 (V-6) 式 |
| | 主题结论 2: 淘汰理想气体 (VI-5) 式 |
| | 主题结论 3: $\left. \begin{array}{l} \text{负偏差溶液} \\ \text{放热熵降低} \end{array} \right\}$ (VII-5) 式 |
- 表 (VIII-1) 中: (STS. IR. P. LOC) 之建立、成果与发展近况及远景。

(四) 关于耦合律 (LOC) 的“反例” (Counter Example) $\equiv$ (“C-E”)

- (1) “反例 (C-E)” 被状态错误推翻第一次 (IX-5) 式
- (2) “反例 (C-E)” 被学科错误推翻第二次 (IX-6) 式
- (3) 本文的主题结论 4: 这个已经被推翻了两次 “反例 C-E” 又被《共端过程热力学
 第一定律与过程性质》淘汰到耦合律 (LOC) 的全部严格理论体系之外! 与 (STS. LOC) 完
 全无关! 全是臆论! (IX-9) 式

§ I 绪 论

本文为作者在 1979—1991 年间创建的一门新学科热力学状态场论之续。按照文献 [1, 2] 中已建立的理论体系, 热力学第一定律的微分方程只能分开来写为两个方程:

$$\left. \begin{array}{l} \text{微可逆过程:} \quad dE = \delta Q_n - \delta A_n; \\ \text{不可逆微过程:} \quad dE = \delta Q - \delta A. \end{array} \right\} \quad (1-1)$$

内中,

$d(\quad)$ = 连续微分; $d(\quad)$ = 离散微分;

$\delta(\quad)_n$ = 连续过程的非全型 —— 热量 δQ_n 与功量 δA_n ;

$\delta(\quad)$ = 离散过程的非全型 —— 热量 δQ 与功量 δA .

有限量:

$[A(\quad); d(\quad)], [Q_n; A_n], [Q, A]$.

文献 [1] 中的新创热力学第二定律 (耦合律) 为:

$$\left. \begin{array}{l} \text{“单纯物系不能由} \\ \text{低熵态趋于高熵态} \\ \text{而又同时放出热量.”} \end{array} \right\} \quad (\text{耦合律}) \quad (1-2)$$

要由此定律推演出可逆与不可逆两种过程的第二定律方程与不等式, 必须用下列状态场论概念与关系 (详见 § III 与 § IV):

热力学平衡态用矢量 r 表示, 如

$$\left. \begin{array}{l} r = [V, P]; [T, P]; [T, V] = (\text{平衡态}) = [xy] \\ (V, P, T) = (\text{平衡状态变量}) \text{—— 用作矢量分量时} \\ \text{除去全套量纲} \end{array} \right\} \quad (\text{SF} - 1)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{平衡状态空间, 如: } \Omega^2 = (x, y) \text{ 卡氏坐标系所描写的空间} = SP(x, y); \\ \text{如: } \Omega^2 = SP(V, P) \dots \dots \dots (\text{以下常用此空间}) \end{array} \right\} \quad (\text{SF} - 2)$$

状态(r) 变化($dr, \underline{dr}$) 称为过程:

$$\left. \begin{array}{l} \text{可逆过程为连续过程: } dr = [dV, dP] \subset \Omega^2 \\ \text{经典不可逆过程为初终两平衡态}(i, j) \text{ 之间的} \\ \text{非平衡过程}(\underline{\quad}), \text{即点偶过程 } \underline{dr}; \\ \left\{ \begin{array}{l} \underline{dr} = \text{两个点子}(i, j) \subset \Omega^2; \dots \dots \dots \text{在 } \Omega^2 \text{ 之内} \\ \text{中间非平衡过程} = (\underline{\quad}) \subset \Omega^2 \dots \dots \dots \text{在 } \Omega^2 \text{ 之外} \end{array} \right\} \end{array} \right\} \quad (\text{SF} - 3)$$

(i, j) 两平衡态之间的共端过程对 $[d\ r; \underline{dr}]$:

满足共端条件, 即

$$\left. \begin{array}{l} dx = \underline{dx}; dy = \underline{dy}; \\ dE = \underline{dE}. \end{array} \right\} \quad (\text{SF} - 4)$$

现在回到 (1-2) 式的耦合律。由此推导出对一切单纯物系成立的可逆过程热力学 dS 方程并由此得到可逆卡诺原理:

$$[dS = \frac{\delta Q_n}{T}] \Rightarrow [0 < (\text{效率 } \eta) = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} < 1] \quad (1-3)$$

对于不可逆过程第二定律不等式的推演, 在耦合律研究中发现一个与以往任何第二定律推演都不同的关键: 只有共端过程对 $[\underline{dr}; \underline{dr}]$ 才能给出不等式关系。由热力学第一定律的共端条件,

$$\delta Q_R - \delta A_R = dE \xrightarrow{\text{共端条件}} dE = \delta Q - \delta A \quad (I-4)$$

有不等功共端过程定理 2 为:

热差等于非零功差:

$$\left. \begin{aligned} \delta Q_R - \delta Q &= \delta A_R - \delta A \neq 0 \\ \text{理论条件: } \delta A_R - \delta A &\neq 0 \end{aligned} \right\} \quad (I-5)$$

这个定理属于热力学第一定律,它是耦合律的不可逆过程理论体系的基础——在此基础上引进耦合律的律文(I-2)式,文献[2]中推导出以下九个不等功($\delta A_R \neq \delta A$)共端过程不等式:

$$\left. \begin{aligned} dS &> \frac{\delta Q}{T}; & \delta Q_R &> \delta Q; & \delta A_R &> \delta A \\ dS_T &> \frac{Q_T}{T}; & Q_{RT} &> Q_T; & A_{RT} &> A_T \\ (dS=0) &> \frac{Q_{RS} < 0}{T}; & (Q_{RS}=0) &> (Q_{RS} < 0); & (A_{RS} > A_{RS}) \end{aligned} \right\} \quad (I-6)$$

由内中的第一个不等式,文献[2]中推导出不可逆卡诺原理。

$$[dS_T > \frac{\delta Q_T}{T}] \Rightarrow [0 < (\text{效率 } \eta) = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1} < 1] \quad (I-7)$$

从而证明了

$$\text{两个卡诺原理} \left[0 < \eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} < 1 \right] \text{ 是 } \left[\begin{array}{l} \text{耦合律的} \\ \text{两个特况} \end{array} \right] \quad (I-8)$$

由此,文献[3]中给出了两个卡诺禁律:

$$\left. \begin{aligned} \text{卡诺禁律 1: } Q_1 &\neq 0; \quad \text{否则: } \eta = -\infty; \\ \text{卡诺禁律 2: } Q_1 &\neq (\text{负值}); \quad \text{否则: } \eta > 1. \end{aligned} \right\} \quad (I-9)$$

$$\begin{aligned} \therefore dS &> 0, \text{ 当 } T = T_1 \\ \therefore \text{卡诺禁律 2} &\equiv [\text{耦合律: } dS > 0, Q_1 \neq (\text{负值})] \end{aligned} \quad (I-10)$$

在文献[4]中证明了:由 dS 不等式可推演出不等功共端过程的耗散判据:

(1) 电池过程的双向耗散判据:

$$\left[dS > \frac{\delta Q}{T} \right] \Rightarrow \left\{ \begin{aligned} dZ_{T,p} &= -\delta A' - \delta^2; \delta^2 = \text{自由能耗散} > 0; \delta A' > 0 \\ &\text{系统对外作功} \\ dZ_{T,p} &= -\delta A' - \delta^4; \delta^4 = \text{功耗} > 0; \delta A < 0 \\ &\text{外界对系统作功} \end{aligned} \right\} \quad (I-11)$$

(2) 恒温不等功共端力学过程的双向耗散判据:

$$\left[dS > \frac{\delta Q}{T} \right] \Rightarrow \left\{ \begin{aligned} dF_T &= -\delta A' - \delta^2; \delta^2 = \text{功函耗} > 0; \delta A > 0 \\ &\text{系统对外作功} \\ dF_T &= -\delta A - \delta^4; \delta^4 = \text{功耗} > 0; \delta A < 0 \\ &\text{外界对系统作功} \end{aligned} \right\} \quad (I-12)$$

注意到: (I-12) 式中 (包括理想气体的功函 F_T 在内) $\neq$ (包括理想气体在内) —— 以下将看到这两句话的区别。

耦合律的以上重要发展是令人鼓舞的; 然而发展的学术过程也不是风平浪静的, 国外与国内读者们的尖锐意见相继而来:

(1) 有的来信中提出质问

$$\left. \begin{array}{l} \text{"Are the nine inequalities all true?"} \\ \text{(这九个不等式全真吗?)} \end{array} \right\} \quad (I-13 \text{ 问})$$

(2) 有的来信中提出第一种意图推翻耦合律的“反例”:

用理想气体的特殊自由膨胀降温不可逆过程算出熵增加而又放热的“反例”。

(3) 有的来信中提出第二种“反例”:

用理想气体的恒温不可逆过程算出熵增加而又放热的“反例”;

(4) 有的读者提出第三种“反例”:

用以上第一种“反例”中的过程算出这样的结果, 即: 熵增加过程可以是三种不可逆过程:

(A) 吸热过程熵增加;

(B) 绝热过程熵增加;

(C) 放热过程增加——耦合律的“反例”。

对于来信 (1) 中的质问, 作者已敬复如次:

$$\left. \begin{array}{l} \text{"The later eight of these nine inequalities are} \\ \text{as true as the first one } (dS > \frac{\delta Q}{T}), \text{ because} \\ \text{they are derived from the first one."} \\ \text{(这九个不等式中的后八个像第一个} \\ (dS > \frac{\delta Q}{T}) \text{ 一样地真, 因为它们是由} \\ \text{第一个推导出来的。)} \end{array} \right\} \quad (I-13 \text{ 答})$$

内中, 热力学界都相信 $(dS > \frac{\delta Q}{T})$ 不等式是真的!

第一种“反例”不成立, 因为内中将只成立于可逆过程之中而绝对不成立于平衡态的理想气体内能公式 $E = E(T) \subset (\text{可逆过程})$ 错误地用于平衡态!

第二种“反例”中的两大错误各推翻“反例”本身一次: 这两大错误中的一个与第一种“反例”的错误相同; 另一个是用错了学科——用了统计热力学公式:

$$E = \frac{3}{2} (\tilde{N} k) T; \quad C_V = \frac{3}{2} (\tilde{N} k) = \text{常数};$$

都知道热力学论证必须有确定性与单一性, 而统计科学的计算结果则既不确定也不单一, 因而不成立! “反例”被推翻第二次。

第三种“反例”被推翻两次, 原因同第二种“反例”; 但第三种之中还有其他严重的热力学错误。三种“反例”合起来即出现以下趣事:

——不可逆过程的耦合律是一整个严格的不等功共端过程理论体系;

——而三种“反例”中的理想气体内能函数 E 都因为违反共端条件 $dE = dE(T, V) \neq dE(T)$ 而不能作成一对共端过程 $[dr, dr]$, 因而“反例”被热力学第一定律淘汰到耦合律之外, 与耦合律毫不相干!

虽然以上处理了四种读者意见, 但本文的主要目的还在于阐明与研究以下四个主题:

- (1) 热力学状态场论的状态论简引;
- (2) 平衡态理想气体模型;
- (3) 热力学状态场论的过程论简引;
- (4) 热力学第一、二定律的状态场论与准平衡态理想气体模型。

状态论 (Theory of Stats) $\equiv$ (TOS) 的本性是:

$$\left. \begin{array}{l} \text{状态论只是就状态论状态而} \\ \text{不涉及过程与热力学三定律} \end{array} \right\} \quad (\text{TOS} - 0)$$

状态论是由两个基本原理出发的, 第一个是 (II - 2) 式, 即 [平衡态原理] (TOS - 1) 另一个是:

[状态变量原理] (Principle of State Variables) $\equiv$ Pr. OSV;

$$\left. \begin{array}{l} \text{① 系统的 } N \text{ 个状态变量}(y_1, y_2, \dots, y_f, \dots, y_N) \text{ 不能} \\ \text{自由变化, } N \text{ 者之间存在着 } n \text{ 个独立的约束条件方程,} \\ \text{以使任一个 } y_i \text{ 都是某其他 } f \text{ 个独立变变量}(y_1, y_2, \dots, y_f) \text{ 的} \\ \text{单值(Single. Valued} \equiv \text{SV.) 连续(Continuous} \equiv \text{C)} \\ \text{可微分(Differentiable} \equiv \text{D)} \text{ 函数:} \\ y_i = y_i(y_1, y_2, \dots, y_f) \dots \text{SV. C. D} \\ i = (f+1), (f+2), \dots, (f+n) \} n = (N-f); \quad (\text{TOS} - 2) \\ \text{② } N \text{ 个 } y \text{ 之外, 有某 } e \text{ 个 } y_K \text{ 的数值不能由实验测定, 称为} \\ \text{热力学平衡态函数(Thermodynamic Equilibrium State} \\ \text{Function)} \equiv (\text{T. E. S. Function}) = \Phi_K(y_1, y_2, \dots, y_f); \\ \Phi_K = \Phi_K(y_1, y_2, \dots, y_f) \dots \text{SV. C. D. } i \} e \text{ 为未知.} \\ K = 1, 2, 3, \dots, e \end{array} \right\}$$

以下 § II 与 § III 是状态论的简引。

§ II 热力学与统计热力学的学科本性与热力学平衡态

$$\left. \begin{array}{l} \text{热力学是论断必须具有确定性(certainty)} \\ \text{与单一性(uniqueness)的、严格的基础自然科学。} \end{array} \right\} \quad (\text{II} - 1)$$

热力学平衡态的定义同时又是平衡态原理:

$$\left. \begin{array}{l} \text{热力学的一个平衡态是一个在有限时程 } \mathcal{M} \text{ 内} \\ \text{不随时间 } t \text{ 改变而且不自动随时间 } t \text{ 改变的,} \\ \text{确定(certain) 而且单一(unique) 的状态。} \end{array} \right\} \quad (\text{II} - 2)$$