第15卷 第3期 力 学 进 展 Vol. 15 No. 3
1985年8月25日 ADVANCES IN MECHANICS Aug. 25, 1985

内蕴时间塑性理论及其新进展*

重庆大学机械工程一系 范镜泓**

一、导 论

1.1 引言 连续介质力学领域内的工作者现在有机会参加或注视当前正在积极发展的意义深远的研究热潮。它的目的是力图发展更接近实际和更便于应用的新的塑性理论，以满足日益增长的各种生产和技术问题的要求。在对伽里略1638年开始的"弹性失效准则"的传统强度设计观念取得某种突破的今天[1]，可以预料这种努力将会产生巨大的社会经济效益，因而不能不引起力学界与产业界的广泛注意。在60年代末期开始变得明显起来的发展新的塑性模型的浪潮中，内蕴时间塑性理论逐渐引起了人们越来越大的兴趣。这一方面是由于该理论批判性地继承和发展了近几十年来固体力学领域内多方面的积极思想成果和新颖方法论，另一方面也由于它特别强调应力响应对变形中的材料性质及其变化的依从关系，因而能更深刻和更方便地描述多种耗散型材料的本构特性。

内蕴时间塑性理论最初由K.C.Valanis于1971年提出[2]。它的最基本概念可以叙述为：塑性和粘塑性材料内任一点的现时应力状态，是该点邻域内整个变形和温度历史的泛函；**而特别重要的是该历史是用一个取决于变形中材料特性和变形程度的内蕴时间来量度的**。采用内蕴时间 z 而不是牛顿时间 t 去量度不可逆变形的历史，就把材料性质及其内部结构变化对于本构关系的重要影响，突出到用一个基本变量来加以描述的程度。正是在这一点上，它既构成了与理性力学学派的根本区别，又构成了与Rivlin和Pipkin等人发展的有人称之为"弧长"理论的根本区别[3] 1)。内时理论不以屈服面的概念作为其理论发展的基本前提，也不把确定屈服面作为其计算的根据（但不排斥屈服面的后验性的存在）。例如在笔者与Valanis发展的方法中[5,6]，材料在初始塑性变形阶段的响应特性，不是由拉伸曲线上一个人为定义的屈服点（如$\sigma_{0.2}$）和有关的初始屈服准则来确定；而是根据拉伸曲线上偏离线性段的一些点的集合，定出有关的材料函数，再按内时本构关系进行分析。这种集合包含了材料响应的更多信息，避开了采用一个不是精确的物理量的屈服点及其相应的屈服面带来的困扰[7]。在方法论上，内时理论力图去建立较普遍适用的**理论体系**（可适用于多种材料，并用统一的观点去处理加载和卸载等过程），而不是去追求较普遍适用的**具体准则**。例如它不

* 中国科学院科学基金资助的项目。
** 上海交通大学工程力学系兼任副教授。
1) Rivlin 和 Pipkin 的工作的某些重要概念来源于Ильюшин 的工作[4]。

采用假定的强化规则（如随动强化规则等），而是根据该理论推出的解析公式去进行材料强化后的分析的[8]. 有趣的是屈服面的概念及随动强化和各向同性强化规则等却可以作为该理论的特殊情形通过理想化和简化而得到.

内时理论是建立在一种以内变量理论为其基本网络的不可逆热力学基础上的. 通过对由内变量表征的材料内部组织结构不可逆变化所必须满足的热力学约束条件的研究，得出了内变量变化所必须满足的规律，从而给出具体材料在具体条件下的一条特定的不可逆热力学变量的演变途径，由此规定了所研究的材料的本构响应特性，最后能够以显式的本构方程形式表达出来. 纵观内时理论的特点，不难看出它的理论基础较深广，模型较接近于实际，方法上又特别着重于具体材料在特定条件下的响应特性，因而具有较大的理论意义和实用价值. 它可能为许多类材料（金属、土壤、岩石、混凝土和塑料等）的各种不同力学问题的分析（如单调加载及循环加载下各种工程结构的弹塑性响应特性、耗散材料宏观表象与微观机制的综合分析、疲劳与弹塑性断裂、蠕变与松弛、弹塑性波、地震下高层建筑和水工结构的响应特性、弹塑性冲击与稳定、预变形和预应力的影响、有限变形与成型力学分析）在不同程度上提供新的思路和更现实、更便于分析的模型和方法.

1.2 发展新的模型的任务 内时理论发展的根本原因，在于很多实际问题的解决，迫切需要建立一种新的更接近于材料真实响应特性的模型. 这类问题中，首先是所谓弹塑性变形问题，即塑性应变与弹性应变有相同量级的问题. 要使产品具有竞争能力，必须避免"傻、大、黑、粗"，即必须认真考虑如何进行产品的弹塑性设计问题. 这方面的重要进展表现在引进了塑性理论的基本概念，从古典的"弹性失效"到"塑性失效"的强度观念的转变上. 这种转变鼓舞人们从更现实的本构模型出发，去探索弹塑性应力应变场的更精确和更方便的分析方法. 遗憾的是至今我们尚缺乏能使工程界足以信赖又便于分析的模型. 例如当$\sigma_{0.2}$被定作屈服点并以此作为弹性分析的界限时，实际上就掩盖了高达2000$\mu\varepsilon$的塑性变形范围内特定材料的具体特性，而这正是工程师们关心的弹塑性分析的范围. 另一类问题是金属成型问题，如锻压、轧制、拉拔、挤压等，这类问题由于汽车等工业的发展而显得越来越重要. 另外，近年来人们为了能分析地震对高层建筑和大坝的影响，为了找出岩层地应力场的变化规律等关系到人身安全的重大问题[1)]，要求建立对不同材料适用的更现实的非弹性响应本构模型. 正是在上述各种需要的强烈推动下，当前国际上研究塑性本构关系的文章空前增多，本构关系的学术会议频繁召开，一个专门的国际塑性力学杂志即将问世. 如果说50年代出现了一个以Drucker公设的提出为标志，以经典塑性理论的全面发展为内容的塑性力学研究热潮的话，那么也许可以说，一个以研究更现实的塑性模型的理论的热潮正在到来.

当前发展这种更现实的模型的可能性，一方面是近20年发展起来的高级材料试验机（MTS系统、Instron系统），使得人们可以更精确地研究材料的力学性能，检验和发展各种模型. 另一方面是高速大容量电子计算机的发展，使得为了易于进行数学处理而作的简化假设（如理想塑性，线性硬化），不再成为必不可少的（如果把数字解作为解决实际问题的重要手段的话）. 有趣的是，人们在减少对材料实际特性所作的简化假设的同时，却从理性力学学派的公理化方法中得到鼓舞，这无疑对内时理论的方法论起过重要的影响. 另一个重要

1) 煤矿瓦斯突出问题与地应力场的变化有关.

的理论准备是不可逆热力学的发展，它为以不可逆变形为其特点，且包含着力学与热的耦合的塑性模型的建立提供了更深广的基础。以上种种因素，孕育着对作为连续介质力学一大难题的塑性理论深一层突破的新的希望；也呈现着与塑性理论发展密不可分的学科（如弹塑性断裂力学、弹塑性结构力学、金属成型、疲劳等）深一层发展的可能性。

1.3 发展经典模型的困难 如果从1864年Tresca形成他的屈服准则算起，经典模型已有了120多年的历史。其间经历过几次大的发展，在理论上形成了严密的体系，在实际中也已获得了较为广泛的应用。现在的问题是如果继续沿着这一方向去发展，我们将会遇到怎样性质的困难。经典模型的概念是从理想化的拉伸曲线中起源并引伸出来的。简略地说，它的基本理论可以看成由下述三个主要方面组成：①初始屈服准则：它确定塑性变形开始时应力状态服从的规律，即确定初始屈服面的规律。②强化规则：它确定材料强化后塑性变形进一步发生时应力状态服从的规律，即后继屈服面在应力空间中变化的规律。③流动规则：它确定塑性应变增量与应力状态及应力增量之间的关系，如常用的垂直性法则。

由此可见，应用经典塑性理论的先决条件在于掌握屈服面的运动规律，而这是比较困难的。一方面企图通过二维或三维试验去得到材料的后继屈服面，十分繁杂而难以完成；另一方面由于后继屈服面在空间变化的情况十分复杂（一般来说，它包含着移动、膨胀、旋转和歪扭[9]），因而尽管近30多年来人们提出了几十种强化模型（如各向同性强化，线性随动强化、Ziegler和Mroz模型等），但不幸的是它们与实验结果的吻合程度基本上都不能令人满意。这种情况大体上正如美国Los Alamos实验室Hecker[10]的话所说："这些计及不同理论的强化规则的任何一个的实验验证被证明是难以捉摸的。在预言较大范围的实验观察中没有一个是成功的，并且由于很多规则包含了太多的调整参数，所以使用很麻烦而失去了实际价值"。另外人们已经发现后继屈服面的尺寸和形状因屈服点的定义不同而受到很大影响[11]。这些情况使这些强化规则的应用范围受到了较大的限制。

大多数材料的屈服现象通常表现为从线性到非线性应力应变关系的逐渐过渡（反向加载时即使对低碳钢也没有明显的屈服点）。因而严格地说，作为经典塑性理论的基础和基本前提的屈服面是一种理想化的概念。从经典数学塑性理论的观点来看，一个规定弹性区范围的屈服面的概念是必不可少的。这样才可按该理论的垂直性法则去确定塑性应变的增量。如果塑性变形在加载一开始就出现（象对很多材料适用的Osgood-Ramberg关系描述的那样；这从位错的观点来看也是合理的），则初始屈服面将收缩成一点，因而塑性应变增量的方向就变为不确定的。这样理想化的屈服面概念使经典塑性理论难以用统一的观点去处理一开始加载就屈服的材料。进而由于后继屈服面依赖于屈服点的定义会导致由垂直性法则确定的塑性应变增量也依赖于人为的定义，所以对一个特定的和复杂的加载历史，会造成不同的塑性应变史，这与实际情况是不相吻合的。

由以上分析可见，屈服面的概念严格说来是一种理想化的概念，实践证明这种理想化并不一定能带来简化（例如有限元计算中，在增量加载使任一单元应力状态超过屈服面后，原则上应当回到原状态，调整载荷后再重新加载，使应力状态恰好落在屈服面上，这既浪费了计算机时间，也难确保精度）。因而当我们面临发展更现实的塑性模型任务时，有理由不必坚持这种理想化，而去发展一种不用屈服面的概念作为其理论前提和基本假设的塑性理论，这就是发展内时塑性理论的目的。

1.4 在学派分歧中奠定的内时理论的热力学基础 大约在60年代人们开始从不可逆热力学的角度来重新考查与研究塑性理论。这多少是受 Biot[12] 在50年代成功地将不可逆热力学引入粘弹性力学中的影响。Biot采用的是经典不可逆热力学，它是Onsager在30年代奠基的，后来 Prigogine 和Groots 作出过重要贡献。将处理系统平衡态的传统热力学扩展到不可逆过程热力学的核心困难，是熵作为状态函数的存在使热力学第二定律获得明确物理意义的问题。虽然Onsager在1933年引入内变量来描述不可逆系统是概念上的一个发展，但是熵作为不可逆过程中状态函数的存在，在经典不可逆热力学中一直是作为一个基本假定而出现的。不可逆热力学的另一学派是理性热力学，以 Coleman 为代表。他1964年发表的著名论文"具有记忆材料的热力学"[13]，对经典热力学带来了很大的冲击，形成了不同的学派。理性热力学不象经典不可逆热力学那样尽量保持与传统热力学概念上的联系，而要求来一个大变革。他们认为熵和绝对温度是最原始的不必加以定义的量1)，而传统的 Clausius-Duhem 不等式是作为先验性假定而存在的。他们从自由能、熵、应力和热流矢量是应变、温度和温度梯度的历史的泛函的概念出发，得出了满足 Clausius-Duhem 不等式的充分必要条件，并由此推出了一系列极为重要的结论。尽管 Valanis 早期曾卷入过这两种学派，但是在他形成内时理论的同年发表的论文"不可逆性和熵的存在"[14]中，在发展了他的早期工作"粘弹性材料热力学的统一理论"[15]的基础上，奠定了他自己的不可逆热力学体系。一方面他吸收了Onsager关于内变量的概念，用 Carathcodory 定理证明了不可逆系统中熵作为状态函数的存在，从而得出了一系列重要的公式，这些公式与上面提到的理性热力学从不同角度得出的公式是一致的。但是他不采用作为经典不可逆热力学基础的Onsager现象学原理来发展自己的体系。这一方面是因为Onsager原理只有在"流"与"力"的某种恰当选择时才是正确的，另一方面已经发现在远离平衡态时它将造成很大的误差。Valanis 发展的这一体系既吸收了理性热力学某些重要的概念、严密的体系和公理化的方法，又避开了理性力学那套形式上虽然严格与美丽，但在有些概念上却不够清晰又难于在实际中应用的数学表述系统。（对传统热力学与理性热力学的批判性评论及当今改造热力学使之成为理论物理学中更严格的分支的努力的介绍，可参见[16]。）

1.5 批评性的评论 Valanis[17]，Wu & Lin[18]，Kosinski[19] 等人曾将[2]中提出的弹塑性内时本构方程应用于一系列实际问题，例如金属的交错强化（即由于预扭转而造成的拉伸强化特性），棘轮现象（即在拉伸应力保持不变时由于反复的扭转变形而造成的拉伸方向的伸长；或在拉伸变形保持不变时，由于反复扭转变形而造成拉伸方向应力的松弛），循环导致的强化和软化，塑性波传播中应变率历史的影响等。这些实际的金属特征，用经典模型解释时存在着一定的困难，但用内时理论却获得了某种程度的满意结果。另外有人用[2]中的基本概念但用不同的公式系统和内蕴时间表达式也获得了较为满意的分析，其中比较突出的是 Bazant[20] 关于混凝土非弹性影响和断裂的分析。尽管上述结果引人注意，后来的反复实践却证明，这一模型尚存在着比较严重的缺陷，现在已被 Valanis 称之为简单内时理论，我们也可以说其相应的本构方程为简单内时弹塑性本构方程，以与最近发展的内时弹塑性本构方程相区别[5,6,21]。简略地说，该简单模型的内蕴时间定义缺乏较坚实的物理基础，

1）正好象力学中有一派人的观点认为动力学中的"力"是最原始的不必加以定义的量一样。

以致不能正确预言金属在室温下开始卸载时的纯弹性响应，这点曾先后受到 Lubliner[22]，Sander[23]和 Rivlin[24]从不同方面提出的批评，并促使 Valanis 先后提出了几个修改模型，直到1978年他从更广泛的角度上对内蕴时间重新作了定义才获得了比较满意的结果[8]。紧接着在1979年[25]他通过引入带有弱奇异性的核心函数的内时塑性本构方程，重现了原来提出的不采用屈服面的首创性建议，从而完善了他的理论体系。

对内时理论的另一类批评可以用 Lamba[26]的话说明："尽管内蕴时间的概念是一种好的概念，但随之而来的数学上的复杂性，远远超过了立论的根据，如果这一理论能够预言没有观察过的试验现象，以代替模拟那些已经观察过的且易于在实验室中重现的现象，则该理论将具有更大的意义。"该批评是1976年给出的，现在由于弱奇异核心函数的引入使该本构方程的数学处理更困难了。这一情况可以很好地说明为什么所有内时理论的应用（包括简单模型与新的模型），尽管已涉及蠕变、松弛、单调和循环加载、疲劳、断裂、波的传播等不同力学问题，并应用到金属、土壤等不同材料，但除波的传播有其特殊性外（即使一维波也不是均匀场），长期以来都只限于均匀应力应变场。因而人们对内时模型在较复杂的条件下的可靠性、计算能力和预言能力给予了相当大的注意，人们也怀疑怎么能够在实际中不用屈服面的概念去有效地进行结构的弹塑性分析。这些问题由于长期得不到较好的解决，曾使内时理论一度陷于停顿。

1.6 内时塑性理论的一些新进展 近两三年来，内时理论在较复杂的非均匀应力应变场的计算和实际应用方面，在包含非比例加载路径在内的实验验证方面，在理论本身的发展上都取得了一些值得注意的进展，我们在这里对其中的一些主要工作作一简要评述1)。

在论文[5,6,21,27,28]中，Valanis 和笔者首先发展了一组新的内时弹塑性本构方程，以避免[2]中内时弹塑性本构方程物理上的缺陷和[25]中卷入了弱奇异性的塑性内时本构方程数学上的复杂性，这是基于对塑性偏应变空间原点邻域内应力剧变现象的物理背景的考虑及其恰当的数学描述而得到的；进而发展了一套与新的本构方程密切相联的处理非均匀应力应变场复杂边值问题的有限元算法和一套决定材料函数的工程方法；并针对含对称长边缘切口的 OFHC 铜板在其自身平面内受单调和循环载荷时的应力和应变分布进行了有限元计算，由计算结果预言了长切口前缘处在循环拉伸加载下的棘轮效应等新现象；紧接着用一组专门设计的试验进行了实验验证，使用了与最小单元同样尺寸范围的标距为 0.2mm 的超小型应变片。实验结果与理论计算的应变分布在趋势上与定量上都吻合较好，并确证了在切口前缘循环蠕变的棘轮效应的存在。由于这是一种从含内变量的不可逆热力学出发，并引入了内蕴时间等概念的新的塑性理论得出的结果，也由于这是一种完全不用屈服面并卷入复杂边界和复杂加载史的结果，因而尽管是首次出现，范围较窄和不够成熟，但它却具有一定的意义，在完成这一工作后，Valanis 和笔者[28]曾说："这不仅是一个说明这些首创性的概念怎么能够被采取和应用的好的证据和例子，而且就我们的理解而言，是一个值得注意的信号，说明内蕴时间理论开始进入了一个全面发展的时期。"

关于非比例加载下内时塑性理论的实验验证，近几年来也取得了明显的进展。注意力集

1) 关于内时理论文献的一个更全面的介绍，将出现在笔者拟为《力学进展》撰写的另一篇关于当今国际上塑性理论发展的评述性文章中。

中在 Ohashi（大桥义夫）等[29-31]用黄铜精心进行的一系列复杂加载路径的应力响应上。在图 1 中，复杂加载路径由三段组成。第一段材料被拉伸到 $e_{11}=1.5\%$，第二段保持此轴向偏应变 e_{11} 为常数去增加剪应变 e_{12}（纵坐标从 0.25% 至 2%），第三段则保持剪应变为常数去增加轴向应变（路径 D,E,F,G）或减小轴向应变（L,K,I,H）。图 2 中试件首先拉伸到 1.5% 的 P 点，然后再沿与横轴呈 30°,60°,90°,120°,150° 的路径进一步加载。实验发现一些难以用经典塑性理论解释的现象，例如在紧接角点 P 之后塑性变形继续发展，但等效应力却在减小。Ohashi[29,30] 发现用内时理论却能作出较好的解释。不过他用的是 Valanis 在 1971 年提出的简单内时理论，因而他附加了一些修正和参数，使计算结果在定量上与实验数据得到了很好的吻合。Valanis & Nashiro[32] 用含奇异性的内时方程(3.61) 及 (3.65b) 表示的核心函数，对图 1 和图 2 的各种加载路径进行了计算，获得了相当满意的定量结果。

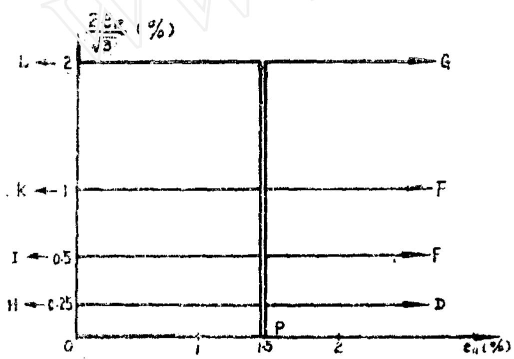

图 1 三段直线组成的复杂加载路径

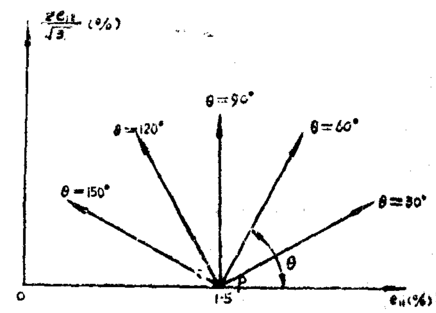

图 2 在P点产生不同角度转折的复杂加载路径

Wu & Yang[33] 用不同的内时本构方程（3.55），内时定义（3.30）和较近似的核心函数，对图 2 中夹角成 90° 的情况进行了计算，尽管他们的结果较[32]与实验数据的差别大一些，但也取得了近似的吻合。Wu, Yang & Chu[34] 最近进行了一项非比例加载的试验，采用的是 304 不锈钢管状试件。他们采用两条加载路径，一条是先产生一定的剪应变，然后在保持它不变的情况下再进行轴向的循环应变；另一条是先产生拉伸应变再进行剪切的循环应变。实验数据与他们所作的内时理论分析的结果，也取得了合理的吻合。

最近我们[35] 在得到含弱奇异性塑性内时本构方程的一个较简单的解析解的基础上（就笔者所知，这是第一个非均匀应变场下内时理论的解析解）以 45 钢圆轴和 LY12CZ 硬铝实心圆轴的弹塑性扭转为对象，将该塑性内时本构方程与最近笔者与 Valanis 发展的弹塑性内时本构方程作了定量比较并进行了试验验证，结果表明两者计算的数据与试验结果吻合较好，且后者适用的范围更大一些。接着又对静定与静不定梁进行了近似的内时理论分析与初步的实验研究也获得了较为满意的结果[36]。我们还从 Helmholtz 自由能出发得出了各向异性材料的内时本构方程，将其在横观各向同性情况下的简化方程应用于单向纤维复合材料，得到了不同角度下的偏轴非线性应力-应变关系，并显示了与试验较吻合的结果[37]。此外将内时理论用于低周疲劳分析中，解析地得到了有关的疲劳公式，并给出了一个低周疲劳寿命与路径相关的计算结果[38]。在理论上经过认真总结应用广义时间来描述变形历史的概念

的发展过程（即Ильюшин[4]→Rivlin[8]的"弧长"理论→Schapery[38]的"缩减时间"→Valanis[21]的内蕴时间），并基于Valanis[40]提出的"材料本构不变性概念"及Valanis和笔者在[5]中所强调的本构不变性"原理"，提出并在数学上证明了耗散材料的本构不变性定律[41]。这一定律使Valanis学派的基本思想通过明确与严格的定律陈述更加理性化了。应用这一定律，一大类材料的塑性粘塑性本构关系（包括有限变形）可以借助选择恰当的内蕴时间的定义加以分析与描述。另外该定律将内蕴时间的定义与广义内摩擦力的描述更紧密与更突出地联系起来，这不仅有助于寻求对不同种类材料适用的内蕴时间定义（Valanis为了寻求适合于金属的内蕴时间定义，经过了几次大的修改和较长的时间），也开辟了（至少在原理上）将耗散材料的微观与细观机制（例如位错的分析）与材料非线性本构关系联系起来的多种可能性。

内蕴时间塑性理论的"两起一落"的发展过程告诉我们，这一模型和其他新的模型一样都必须经历一个检验再检验的过程，并在此过程中不断完善和丰富。当前这一理论也正处在有起伏的螺旋式发展过程中。我们固然没有根据由于材料非弹性本构关系的复杂性和广泛性而畏缩不前，也没有充分的根据认为内时理论的现状就可无困难地解决各种面临的塑性分析问题。但是我们确有必要利用我们已经取得的某种优势，学习和发扬那些处于发展前沿的力学工作者长期以来主动积极地为生产技术和其他科学分支服务的精神，大胆地、不断地开拓内时理论的应用范围，以便继续揭露该模型可能存在的矛盾和缺点，发展新的概念和方法，从而在博采国际上各种学派的精华，发展我国塑性力学学派长期、艰巨和复杂的努力中，作一些必要的扎扎实实的工作。

二、内蕴时间塑性理论的不可逆热力学基础

2.1 引言 众所周知，塑性变形是一个不可逆的变形过程，一个经受塑性变形的物体应当考虑成为一个不可逆的热力学系统。如果不从不可逆热力学的观点，而是从机械能守恒之类的观点去建立塑性模型，就很难考虑热学和力学现象的耦合，所建立的模型就难以发展成为我们迫切需要建立的更现实的模型。我们研究不可逆热力学，就是要明确实际的不可逆过程所必须满足的约束条件，在探求热力学基本定律和约束条件的过程中去建立热学量和力学量之间的关系，去找到建立本构方程的准绳和方法。然而当我们企图很严密地去达到这样的目的时，一个意想不到的困难却来自热力学本身。事实上热力学并不象理论物理学的其他分支那样，具有无懈可击的严格性，这导致近20年来对热力学基础的研究相当活跃的状况，问题的焦点则集中在热力学的第二定律上。早在20世纪初期，物理学家M.Born就建议数学家C.Caratheodory去改造第二定律，以避开热机、卡诺循环和效率之类的概念。于是在1909年出现了代替第二定律的Clausius，Kelvin和Planck等古典描述的Caratheodory公理或猜想[16]。不过当时由于对如何描述不可逆过程中非均匀场的微系统的热力学状态不清楚，因而该猜想描述只限于平衡态与拟静态过程（微系统的定义参见§2.3的附注1）。但是作为上述猜想数学背景的Pfaffy型可积性的Caratheodory数学定理，却与平衡态及拟静态概念的建立并无必不可少的联系，因此只要我们能在下面所述的$\varepsilon_{T,I}$空间中能对微系统不可逆过程的热力学状态加以确切定义，那么Caratheodory数学定理在建立坚实的不可

逆热力学基础中所起的至关重要的作用就不难看出了[1]。

Kestin & Rice[42] 曾写到："把热静力学扩展到不可逆过程的核心困难是熵的存在使第二定律第二部分获得明确物理意义的问题"。事实上，在经典不可逆热力学中，熵的存在一直是作为一个基本假设而采用的[43]，在企图将不可逆热力学构造成为理性物理学的一个理性分支的努力中，Valanis 很自然地把熵的存在问题看作是一个核心问题来加以研究[14]，通过他本人独创的所谓用"热力学第一定律的可积性来证明熵的存在"的方法来完成这一命题，即从内能作为状态函数存在的前提出发，借助 Caratheodory 定理去完成第一定律可积性与偏可积性的证明，以得出熵作为状态函数在可逆系统与不可逆系统中的存在。这种证明熵作为状态函数存在的方法，即使在可逆系统中也较其他方法更具有普遍性，因为它没有在推论中的任何地方要求所研究的热力学过程必须是拟静态的或相继平衡态。由此推出至少在可逆系统中由热静力学引入的概念如熵等可以在更广泛的动态条件下成立，这一点显然是具有很深邃的意义的。然而尽管这种证明方法是正确的，但是第一定律可积性的提法如果不特别强调其赖以成立的深刻的物理背景，就容易使人们误以为热力学第二定律可以从第一定律通过单纯的数学演绎得出，而模糊了由 2.4 节所述的公理二揭示的第二定律十分生动的物理背景和意义，例如它指出了在所有的满足热力学第一定律（即能量守恒定律）的变化中，哪一些过程在自然界中是不可能出现的。

Valanis 于 1981 年在西安交通大学工程力学系讲学时，受听众提问的促进，提出了"偏可积性作为不可逆系统中熵存在的基础"的论文[44]。在证明中他首先对可逆系统采用了由应变分量和温度组成的 10 维状态空间 ε_T，进而在不可逆系统中将该空间增加 m 维，以包含 m 个独立的内变量，这样就给他在[14]中把不可逆过程中的内变量看成参数，并固定起来以讨论热力学第一定律的可积性的提法作了必要的数学描述。然而这样做仍旧未能回答人们频繁提出的问题："如何能在不可逆过程中将内变量固定起来？"在本文中，我们将他为证明偏可积性而引入的状态空间的概念进一步加以强调和应用，把连续介质微系统的不可逆热力学过程定义为跨越不同 ε_T 子空间、不断克服广义内摩擦力，以改变该连续介质内部组织结构状态、并不断耗散能量的变化过程[2]。在此过程中状态点跨越的每一子空间 ε_T，则对应着一个确定的材料内部组织结构状态。因而在该子空间中的运动不会造成不可逆变形，也就是说它是可逆的，这样在该子空间中的每一点的热力学状态都可以唯一地由状态变量（温度与应变）加以确定。进而不可逆过程中每一时刻的热力学状态都可以通过那一时刻该状态点座落的子空间而得到确切定义，具体地说可由该子空间与不可逆过程对应的热力学路径的交点 P 在该子空间中唯一确定。注意在这里我们强调的是该热力学状态由相应的 ε_T 子空间来取得定义的思想，而丝毫不意味着对实际不可逆过程中内变量的演变作出了任何限制（例如把它固定起来）。本文中一方面把状态点跨越不同 ε_T 子空间的运动过程定义为不可逆过程，同时又强调由对应的子空间来定义它的热力学状态，这种观点也许有助于解决 Kestin & Rice 在[42]中指出的如何将"热静力学扩展到固体介质中不可逆过程的描述"这一十分重要而又尚

1) 我们事先声明不企图去建立一个无所不包、无时不在的最普遍和最严格的不可逆热力学体系（例如涉及宇宙的无限空间和无限时间），以避免那种在实际中并未显示价值又难以证实的无休止的争论。值得注意的是尽管不可逆热力学有多种学派，但得到的适于连续介质力学的基本公式却是一致的。

2) 关于跨越不同子空间所必须克服的广义内摩擦力的描述，将在本文第三部分中结合本构形式不变性定律加以讨论。

未得到满意解决的问题，这是因为当在 ε_T 子空间中去定义相应时刻的不可逆过程的热力学状态时，如本节开始时所述，传统的热静力学的概念是可以采用的，因而在固体介质的不可逆过程中的每一时刻也是可以采用的。

2.2 热力学第一定律在连续介质中应用的整体形式和局部形式[1]

1）基本概念 我们研究的总体系统是由连续介质组成的域 Ω_x。它的位置和构形[2]是相对于一个带欧里几得测度的参考构形上的惯性坐标标架 x_a 来定义的[3]，这一标架称为物质标架。

作为一个公理，我们将假设域 Ω_x 及其子域拥有内能 E，它是一个具有广延性质的可加性量，即存在一个在 Ω_x 中分片连续的单位质量能量密度 $\epsilon(x_a)$，使得

$$E=\int_{V_0}\rho_0\epsilon dV \tag{2.1}$$

式中 V_0 是参考构形域之体积。一个纯粹的热过程是这样一个过程，在此过程中能量流过边界或/和由热源供应至其内部是在下述条件下进行的：无体力，部分边界约束在固定位置上，而其他边界部分则无表面力作用。这类能量称为热，并记为 Q。一个绝热过程是这样一个过程，在此过程中无内部热源供热而边界又是绝热的，能量传至系统内部是靠施加表面力与体力来完成的。这类能量将被称为功，并记为 W。绝热过程将称为纯力学过程。

一个热力学过程是既有功作用又有热传至系统上的过程。

2）热力学第一定律 该定律可表述为：作用于系统上的功的增量 δW 加上系统接受的热的增量 δQ 等于系统内能的增量 ΔE 加上动能的增量 ΔK，即有

$$\Delta E+\Delta K=\delta W+\delta Q \tag{2.2}$$

符号 Δ 和 δ 分别表示状态量与过程量的增量。如果此增量无限小且方程（2.2）中的量是时间的可导函数，则可以写成率的形式：

$$\dot{E}+\dot{K}=\dot{W}+\dot{Q} \tag{2.3}$$

式中“·”表示对时间的导数。显然热力学第一定律表达的是能量守恒定律。

连续介质 Ω_x 的运动可以很方便地用固定于空间的笛卡尔坐标标架 y_i 来描述。为了清楚起见将在物质标架中具有坐标 x_a 的点称为“质点”，而具有坐标 y_i 的点将简单地称为“点”。显然质点 x_a 在 t 时刻的空间坐标位置可由下述方程描述：

$$y_i=y_i(x_a,t) \tag{2.4}$$

设 T_i 记作用于域 Ω_x 的表面 S 上的单位面积表面力；f_i 记作用于 Ω_x 内部的每单位质量的体力；q 是由内部热源供给的以单位质量记的热；h_i 是热流矢量，它的方向记热流的方向，大小记每单位时间内通过垂直于流动方向的单位面积上的热量；n_i 是表面外法线方向的

1） 为了使读者对 Valanis 奠定的内时理论的热力学基础有一系统的全面的了解，在以下几节中的某些主要内容取自[14，44]，但本文作了一些重要的修改、补充和附注。例如从 ε_{Tq} 空间及其子空间来考察不可逆过程及历史依赖现象的观点；关于内变量的概念；关于热力学中有关争论的看法。在具体公式的表达上也有一些重要的不同，例如热力学第一定律的表达式（2.2）及 Pfaffy 的表达式（2.34）—（2.36）等。细心的读者还会发现一些重要的公式上的和概念性的修改与补充，这里就不一一列举了。

2） 在某个方便的时刻，例如 t=0，这一构形称为参考构形。

3） 为了简明起见，我们在这里未使用一般的曲线坐标系。

余弦。于是对域 Ω_x 可以写出下列形式的热力学第一定律表达式：

$$\frac{D}{Dt}\int_V \rho\epsilon dV+\frac{D}{Dt}\int_V \frac{1}{2}\rho V_i V_i dV$$

$$=\int_S T_i V_i dS+\int_V \rho V_i f_i dV-\int_S h_i n_i dS+\frac{D}{Dt}\int_V \rho q dV \qquad (2.5)$$

式中 $\frac{D}{Dt}$ 记物质导数，V 和 S 分别是域 Ω_x 的体积和表面积在空间标架 y_i 中的映射，两个相同的下标是爱因斯坦符号，表示沿指标变化范围求和。等式左边的第一和第二项分别表示内能和动能的变化率（注意，动能也是可加性量）；等式右边的第一、第二项分别表示表面力与体力对系统所作的功率；第三、四项表示对系统的传热率和供热率。(2.5) 称为第一定律的总体形式。将方程 (2.5) 与连续介质的质量守恒定律、线动量和角动量守恒定律结合起来，且应用关于应力的柯西定律，容易得到第一定律的局部形式

$$\rho\frac{D\epsilon}{Dt}=T_{ij}V_{i,j}-h_{i,i}+\rho\frac{Dq}{Dt} \qquad (2.6)$$

其中跟随下标后的一撇记对于相应空间坐标 y_i 的导数；而 T_{ij} 是对称应力张量，它是作用于局部子系统表面上的应力，这里局部子系统定义为由无限小的矩形体为界的 Ω_x 的子域并以符号 ω_x 表示。方程(2.6)是 ω_x 域能量守恒的必要与充分条件。重要的是注意方程(2.6)无论对"拟静态的"，"动态的"，"可逆的"，或"不可逆的"过程都是成立的。强调这一点的原因是因为方程 (2.6) 在证明熵及温度的存在性时将起着关键的作用。

方程 (2.6) 也可以在物质标架 x_a 中写出，其形式为[1]：

$$\dot{\epsilon}=\frac{1}{2}\tau_{\alpha\beta}\dot{C}_{\alpha\beta}-\frac{\rho_0}{\rho}h_{\alpha,\alpha}+\dot{q} \qquad (2.7)$$

式中 ϵ 是以未变形前单位体积计算的能量密度；ρ_0 和 ρ 分别是最初和当时的质量密度；h_a 是物质系统中以每单位未变形的面积计的热流矢量；而 q 则是以每单位未变形体积计算的热供应量；$\tau_{\alpha\beta}$ 是 Kirchhoff 应力；$C_{\alpha\beta}$ 则为右柯西-格林应变张量，它与格林应变张量 $E_{\alpha\beta}$ 的关系为

$$E_{\alpha\beta}=(C_{\alpha\beta}-\delta_{\alpha\beta})/2 \qquad (2.8)$$

$\delta_{\alpha\beta}$ 是 Kronecker 符号。为了简化下面的讨论，采用下述矢量记号：

$$\left(\tau_{11},\frac{\tau_{12}}{\sqrt{1/2}},\frac{\tau_{13}}{\sqrt{1/2}},\tau_{22},\frac{\tau_{23}}{\sqrt{1/2}},\tau_{33}\right)=(X_1,X_2,X_3,X_4,X_5,X_6) \qquad (2.9a)$$

$$\frac{1}{2}\left(C_{11},\frac{C_{12}}{\sqrt{1/2}},\frac{C_{13}}{\sqrt{1/2}},C_{22},\frac{C_{23}}{\sqrt{1/2}},C_{33}\right)=(x_1,x_2,x_3,x_4,x_5,x_6) \qquad (2.9b)$$

以及令

$$-\left(\frac{\rho_0}{\rho}\right)h_{a,a}+\dot{q}=\dot{Q} \qquad (2.9c)$$

则 (2.7) 可写成

$$\dot{\epsilon}=X_i\dot{x}_i+\dot{Q} \qquad (2.10)$$

1) 这一公式的形式与[14]中的表达式有区别，这里的 $\tau_{\alpha\beta}$ 是第二类 Kirchhoff 应力，而在那里并未明确说明，同样情况适用于 (2.61)。

记住 X_i 与 x_i 分别具有应力与应变的意义及相应的量纲。(2.10)就是下面经常要用到的热力学第一定律形式。我们再一次强调它与(2.6)一样对各种不同的热力学过程都是正确的。

2.3 热力学状态变量和内变量，ϵ_{T_i} 空间及其子空间 域 Ω_x 内的局部微系统 ω_x 是今后我们研究的基本系统，如无特别声明该微系统将简称为系统。连续介质热力学的一个最基本和最重要的假设为关于物质是连续的假设。这一强有力的概念允许我们将热力学系统 ω_x 的尺寸缩减至无限小，以便使该系统中的物理量（如质量密度与内能等）在很大的精度范围内可看成是均匀的[1)]（注意，这种均匀显然是从宏观意义上而不是从微观角度上讨论的）。下面我们从基本定义开始对 ω_x 的热力学状态变量和内变量进行讨论。

1）基本定义 状态变量：一个热力学系统的状态变量是一个可测量的（直接的或间接的）物理实体（physical entity）。它在 t 时刻的数值大小对于唯一地决定在 t 时刻的能量密度 ϵ 的数值是必须的（但并不是充分的）。进而如果这个状态变量不是其他以前发现的状态变量的函数，它就称为基本的（primitive）状态变量。承认应变是可测的，并且应变变化将改变固体的内能，人们确信应变张量是描述固体介质热力学状态的基本状态变量。承认当应变保持常数时，借助于一个热过程也可以改变内能，因而反映着系统“冷度”或“热度”并可用如同热电偶那样的装置进行测定的物理量温度，也是状态变量[2)]。

内变量：要求与基本状态变量现时值的一个集合一起去唯一地决定不可逆系统状态的，附加的，不一定能观察的，但是独立的变量，将称为内变量[3)]。它将被记为 $q_\alpha(\alpha=1,2,\cdots,m)$。内变量的具体的物理含义可能是非常广泛的，它取决于具体材料在具体条件下的内部结构和组织状况。总的来说它可能代表材料内部的某种运动或内部结构的重新排列，如晶格的位错和歪扭，空隙原子的运动等表征多晶体内部组织的种种演化和发展。既然内变量的变化表征着材料内部的变化，那么它的完整集合就足以描述材料内部的结构和组织状况，因此我们可以写出下述公理[14]。

公理1 一个基本状态变量和内变量的完整集合总是存在的，这一集合的现时值将唯一地决定系统的当前的不可逆热力学状态。

1）人们自然会提出下面这样的问题：处于非均匀场下的局部微系统 ω_x 的热力学状态是否受应变梯度与温度梯度的影响。Valanis 在[14]的附录 I 中通过反证，说明了这种影响不存在。即自由能和应力响应都不依赖于应变梯度与温度梯度，这与理性热力学的结论[13]是一致的。另外要说明的是微系统不是一个点，它应包含大量的分子，以便从热力学的观点来看有物理的内涵；但它又足够小，以致从场的分析的观点来看，它的不均匀性的影响可以忽略。这种宏观无限小、微观无限大（或足够大）的模型表面上看有些奇怪，实际上是一个很有用的研究连续介质的热力学模型。

2）对温度是否可作为非平衡热力学中的状态变量的问题存在着争论。反对的原因在于温度是强度性（intensive）的量，而非广延性（extensive）的量，因此存在着由不可加性而带来的非平衡条件下的测不准性（Meixner J., IUTAM, Symp. on "Irreversible Aspects of Continuum Mechanics", Vienna, 1966(. 这个问题可分为两个部分来讨论．1．在不可逆系统中温度是否有确定的物理意义．这一问题似乎争论不大，因为即使有人认为非平衡态时的温度并不是在平衡态时那样定义的物理实体，但它毕竟是一个描述冷度和热度的物理实体（人们从长期的经验中感觉到这一物理实体在不可逆过程中的存在）．2．测不准性的问题．事实上由于探针或测头的引入会给物理量出现的条件带来某种扰动，因而引起误差；此外人们自然地承认在平衡态时的测试条件会优于非平衡态时．但是一方面并未出现过这种误差到了不可允许程度的报告；另一方面即使将来出现这种情况，也并不能认为敏感的和微型的高级温度计的发展是不可能的．（不事先假设温度作为状态变量去证明熵在不可逆系统中的存在的工作，Valanis 已在[14]的附录 5 中给出．）

3）如果内变量间不独立，例如在 n 个内变量中有（n－m）个关系式相关联，则总可以得 m 个独立的变量．

上述完整集合的选择并不是唯一的，它决定于力学模型的层次(如微观、细观和宏观)、实际系统的复杂程度和需要在哪种精度和哪种变形范围内去描述该系统的热力学状态等等。对建筑在现象学上的模型来说，重要的是如何用尽量少的内变量去宏观平均地表征内部结构变化对应力应变关系的影响，并由试验去决定由此引入的宏观参数。当然如果能够与微观的分析（如金相学的或土壤学的组织分析）结合起来搞清楚其机制，则对内变量及其演化规律的研究无疑是重要的，但这并不意味着它是进行内变量分析的先决条件。这是因为所选定的模型有可能通过宏观的试验来加以检验与修正。

2）ε_{Tq} 空间及其子空间 ε_T　下面我们分别将不可逆系统与可逆系统热力学状态的描述与引入的 ε_{Tq} 空间及其子空间 ε_T 联系起来。对可逆系统，一个由应变分量 x_i（或 $C_{\alpha\beta}$）和温度 T 组成的 7 维状态空间（简称为 ε_T 空间）就足以唯一地描述系统的热力学状态。设 P 是该空间中的一点，则我们有内能 ϵ 的下述表达式：

$$\epsilon = \epsilon(P) \tag{2.11}$$

将（2.11）展开后我们有

$$\epsilon = \epsilon(x_i, T), \quad i = 1, 2, \cdots, 6 \tag{2.12}$$

对不可逆系统：一个由 x_i，T 和 m 个独立内变量组成的 $m+7$ 维状态空间（简称 ε_{Tq} 空间）被用来唯一地描述该系统的不可逆热力学状态。具体地说，设 P 是该空间中的一点，则存在内能 ϵ 的下述表达式：

$$\epsilon = \epsilon(P) \tag{2.13}$$

将（2.13）展开后得到

$$\epsilon = \epsilon(x_i, T, q_\alpha), \quad i = 1, 2, \cdots, 6, \ \alpha = 1, 2, \cdots, m \tag{2.14}$$

非常明显和重要的是：ε_T 是 ε_{Tq} 空间的一个子空间，对任一给定的内变量组，就对应着材料内部组织结构的一个确定的状态（注意，该状态可以远离变形前的热力学中的所谓平衡态而达到一个新的耗散结构——新的内部组织结构状态），也就存在着一个相应的子空间 ε_T。P 点在该子空间中的运动如果是在绝热条件下进行的，就将对应着系统在相应的内部组织状态下的一个特定的力学上的可逆变化（注意，在该子空间内的运动是无耗散的）。但是当 P 点从一个 ε_T 子空间到另一个 ε_T 子空间变化时，性质就根本不同，即其内部组织状况将产生不可逆的变化，而且这种变化将消耗有用的能量，以提供克服广义内摩擦力所需要的功耗。这样我们就可将不可逆过程定义成跨越不同 ε_T 子空间、不断耗散能量以不断改变内部组织结构状态的变化过程。

3）理想气体　这里我们以理想气体为例对下面将要讨论的熵作为状态函数的存在性问题作些说明。理想气体的内能密度是温度的状态函数。设 C_v 为定容下的比热，则有

$$\epsilon = C_v T \tag{2.15}$$

气体的压力则是它的体积和温度的状态函数，并由下述的本构方程加以描述：

$$pV = RT \tag{2.16}$$

式中的 R 是决定于参考构形的状态常数。显然压力 p 和内能 ϵ 是 V 和 T 的状态函数，因而理想气体是可逆系统。理想气体的热力学第一定律可以写为

$$C_V dT + p dV = dQ \tag{2.17}$$

由于 Q 是过程量而不是状态量，因而对 dQ 记号的含义要特别小心，它是这样定义的，即对

任给的一个正数 δ，不管如何小，我们总可以找到一个足够短的时间 dt，使得

$$|dQ - \dot{Q}dt| < \delta \tag{2.18}$$

即 dQ 是一个无限小的过程量的增量（注意，如果过程量的增量是有限的，则将如（2.6）那样，采用记号"δ"而不是用"d"），不是一个全微分。这一点很容易由构造一个起点与终点相同的热力学循环，并采用（2.17）来确证：

$$\oint dQ \neq 0 \tag{2.19}$$

因而一般说热量 Q 不是系统的状态函数。非常有趣的是 dQ 和温度的组合却构成了一个状态函数的全微分。这一结论是对热力学第一定律的等式左边的表达式进行积分得到的。事实上利用本构方程（2.16），可把（2.17）写为

$$C_v\frac{dT}{T} + R\frac{dV}{V} = \frac{dQ}{T} \tag{2.20}$$

直接验证就可确信上式左边是函数 η 的全微分：

$$\eta = \log(T^{C_V}V^R) + \eta_0 \tag{2.21}$$

因而由（2.20）有

$$d\eta = \frac{dQ}{T} \tag{2.22}$$

以上我们从理想气体的内能和压力是 V 和 T 的状态变量的函数出发引出第一定律局部形式的可积性，并进而导致另一函数熵作为状态函数的存在。当试图将这种方法推广时，我们面临着两个很有趣的难题。第一个难题是，对一般的可逆与不可逆系统，我们不知道它的本构关系的显式（它是待求的），那么怎样从数学上去讨论第一定律等式左边的表达式的可积性呢？第二难题是，在最终达到热力学第一定律的可积性时，什么样的物理规律必须考虑，以揭示其隐含在数学形式下的深刻的物理背景呢？第一个问题即问题的数学方面，它是由数学家 Caratheodory 于 1919 年解决的。第二个问题即问题的物理方面，对可逆系统来说，它是由所谓的 Caratheodory 猜想来解决的。而对于不可逆系统只有在引入了内变量的概念，并对不可逆系统在远离其原始构形后的热力学状态有了明确的定义之后，才在最近有了比较明确的认识。

2.4 Caratheodory定理与熵在可逆系统与不可逆系统中作为状态函数的存在 让我们从下述重要的数学定义和定理开始。

1）Pfaffy 型和 Caratheodory 定理 设 y 空间是 n 个独立变量 y_i 的 n 维欧几里德空间，C 是该空间中的一条曲线，它以参数形式给出如下：

$$y_i = y_i(t), \quad i = 1, 2, \cdots, n \tag{2.23}$$

式中 $y_i(t)$ 是 t 的连续函数，曲线 C 的一个无限小的弧长由下式给出：

$$ds = (\dot{y}_i\dot{y}_i)^{1/2}dt \tag{2.24}$$

长为 ds 并切于该曲线切线的矢量的分量是 dy_i，显然

$$dy_i = y_i(t + \Delta t) - y_i(t) \tag{2.25}$$

设 $Y_i(y_k)$ 是 n 个 y_k 的单值函数，并设 dQ 是标量微分形式 Y_idy_i 的数值，即

$$Y_idy_i = dQ \tag{2.26}$$

显然当所有 $dy_i \to 0$ 时，$dQ \to 0$。由（2.26）定义的微分型 dQ 称为 Pfaffy 型。如果存在函数 $\theta(y_k)$ 和 $\eta(y_k)$ 使得 $\frac{1}{\theta}\sum_{i=1}^{n} Y_i dy_i$ 等于函数 $\eta(y_k)$ 的全微分，即如果下述等式成立：

$$\frac{1}{\theta(y_k)} Y_i dy_i = d\eta(y_k) \tag{2.27}$$

则此 Pfaffy 型被说成是可积的，在这种情况下

$$Y_i = \theta \frac{\partial \eta}{\partial y_i} \tag{2.28}$$

以及

$$d\eta(y_k) = \frac{dQ}{\theta} \tag{2.29}$$

进而如果 C 是 y_i 空间中单值子区域中的封闭曲线，则有

$$\oint_C \frac{dQ}{\theta} = 0 \tag{2.30}$$

函数 θ 称为 Pfaffy 型的积分分母。

尽管对于二维的 Pfaffy 型来说，总可以找到一个积分分母 θ 使之成为可积的（例如上节对理想气体写出的热力学第一定律等式左边的表达式，就是一个二维的 Pfaffy 型）。但对于多维的情况却并非如此。对于它们可积性的必要和充分的条件是由 Carathcodory 于 1919 年给出的。它可表述如下：

Caratheodory 定理 Pfaffy 微分型可积的必要和充分条件是：在 n 维 y_i 空间中的一点 p 的邻域中存在另一点 p'，它不能与 p 用下述方程的解表达的几何图形联结起来：

$$Y_i dy_i = 0 \tag{2.31}$$

这一数学定理的意义是很深远的。

2）可逆系统中熵作为状态函数的存在 由（2.10），热力学第一定律的局部形式可以写成

$$d\epsilon - X_i dx_i = dQ \tag{2.32}$$

不难确证方程（2.32）的左边是一个 Pfaffy 型，它热力学地表达了系统内能密度的增量减去在系统上作的功的增量。事实上用（2.12）对 ϵ 求全微分，并代入（2.32）可得

$$\left[\frac{\partial \epsilon}{\partial x_i} - X_i\right] dx_i + \frac{\partial \epsilon}{\partial T} dT = dQ, \qquad i = 1, 2, \cdots, 6 \tag{2.33}$$

将（2.33）与（2.26）的左边比较，可确认它是 n 为 7 的 ϵ_T 空间中的 Pfaffy，且有

$$Y_i = \frac{\partial \epsilon}{\partial x_i} - X_i, \quad y_i = x_i, \qquad i = 1, 2, \cdots, 6 \tag{2.34}$$

$$Y_7 = \frac{\partial \epsilon}{\partial T}, \qquad y_7 = T \tag{2.35}$$

按照 Carathcodory 定理，（2.33）左边给出的 Pfaffy 型在下述条件下可积：在 7 维 ϵ_T 空间中 p_0 点邻域内总存在一点 p'，它不能通过下述方程的解表达的几何图形联结起来：

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial x_i} - X_i\right) dx_i + \frac{\partial \epsilon}{\partial T} dT = 0 \tag{2.36}$$

但由（2.33）我们确认，（2.36）在热力学上意味着由 $dQ=0$ 表达的一个绝热的和可逆的[1)]过程，因而如果（2.33）左边可积则要求证明从 p_0 点表达的热力学状态出发，不可能沿一个绝热的过程到达上述的点 p'。这一证明显然不是由数学推导能够给出的，而必须认真研究和总结自然界的规律。这一问题的答案最早是以 Carathcodory 猜想形式给出。在这里按照［44］我们则采用下述公理：

公理 2 对于所有绝热的和可逆的离开 p_0 点的偏移，温度的增量 ΔT 是在 p_0 处的应变和温度状态及应变增量的函数，即有

$$\Delta T = f(C_{\alpha\beta}, T, \Delta C_{\alpha\beta}) \tag{2.37a}$$

或

$$\Delta T = f_1(x_i, T, \Delta x_i) \tag{2.37b}$$

该公理的物理意义是，在绝热过程中可逆系统在 p_0 处的温度增量不能独立控制，它必定是应变增量 $\Delta C_{\alpha\beta}$（或 Δx_i）的函数。而该公理的几何意义则在于在 7 维的 ε_T 空间中定义了一个过 p_0 点的超曲面，所有通过 p_0 发出的绝热路径都必须位于该曲面上。这样 p_0 的邻域内就必然存在一点 p'，它并不位于该超曲面上，因而不能通过绝热的和可逆的过程将 p_0 与 p' 联结起来，所以（2.33）左边是可积的，即存在一个积分分母 $\theta(x_i, T)$ 使得下式成立：

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial x_i} - X_i\right)dx_i + \frac{\partial \epsilon}{\partial T}dT = \theta d\eta \tag{2.38a}$$

$$dQ = \theta d\eta \tag{2.38b}$$

这里 $d\eta$ 是 η 的全微分。后者是 x_i 与 T 的状态函数，称为熵。由（2.38a）易得关系式

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial x_i} - X = \theta\frac{\partial \eta}{\partial x_i} \tag{2.39a}$$

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial T} = \theta\frac{\partial \eta}{\partial T} \tag{2.39b}$$

让我们用下述关系作空间的点至其本身的点变换，即

$$x_i = X_i \tag{2.40}$$

$$\theta = \theta(T, x_i) \tag{2.41}$$

这样该空间的独立变量可变成 x_i 与 θ，而 θ 也具有温度的含义。由（2.39a）和（2.39b）易得

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial x_i} - \theta\frac{\partial \eta}{\partial x_i} = X_i \tag{2.42}$$

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial \theta} = \theta\frac{\partial \eta}{\partial \theta} \tag{2.43}$$

ϵ 和 η 是 x_i 与 θ 的函数。进而如果引入另一个称为 Helmholtz 自由能密度的状态函数 ψ 使

$$\psi = \epsilon - \eta\theta \tag{2.44}$$

那末由（2.42）与（2.43）得到

$$X_i = \left.\frac{\partial \psi}{\partial x_i}\right|_\theta \tag{2.45}$$

1） 这里“可逆的”三字并非不可少的，因为我们现在处理的只是可逆系统．

$$\eta = -\left.\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right|_{x} \tag{2.46}$$

这里 ψ 为单位未变形体积所具有的自由能．也很容易由此得出下面的非常重要的关系：

$$\dot{\psi} = X_i \dot{x}_i - \eta\dot{\theta} \tag{2.47}$$

它意味着在等温条件下（$\dot{\theta}=0$），ψ 能够转化为功的系统的总能量．

我们用下面的话来总结上述结果：如果系统的内能 ϵ 和作用于系统上的"力"（应力）X_i 是"应变"x_i（使得 $X_i\dot{x}_i=\dot{W}$（2.10））和温度 θ 的函数，那么作为公理 2 和Carathcodory定理的结果，这里存在着一个称之为熵的状态函数 $\eta(x_i,\theta)$ 使得它的全微分由下式表示：

$$d\eta = dQ/\theta \tag{2.48}$$

上述熵的存在的证明的有趣之处在于：我们没有在任何地方引入热力学过程必须是拟静态的或必须表成相继平衡态．

3）不可逆系统中熵作为状态函数的存在　对于这样的系统，当然第一定律仍旧适合，即

$$d\epsilon - X_i dx_i = dQ \tag{2.49}$$

但是热力学第一定律的可积性及其相应的物理背景直至[14]为止，并未对不可逆系统建立起来，于是熵作为该系统的状态函数的存在性是一个待解决的问题．下面按照[14]的方法用 Pfaffy 在 ε_T 空间中的局部可积性来证明熵作为不可逆系统状态函数的存在性．正如 Valanis 所说，这是将不可逆热力学构造成为物理学的一个理性分支的建设性的一步．对不可逆系统，我们有方程（2.14），它十分清楚地表明，内能在 t 时间的值 $\epsilon(t)$ 由应变、温度和内变量组的当时值 $x_i(t)$，$T(t)$ 和 $q_\alpha(t)$（$\alpha=1,2,\cdots,m$）所完全决定．这里我们要注意的是，如果象通常那样限于从外变量（温变、应变）角度来考虑问题，则由于载荷历史不同，即使对同样的应变与温度，也会有不同的热力学状态，而当从全空间 ε_{T_t} 来看问题时，这种载荷史的效应可等价地用对应的热力学路径造成的后果——内部组织结构的特定变化来加以描述．只要 t 时刻状态点 p 在该空间的位置被确定，其热力学状态和材料内部结构状况（包括其内变量组）就完全确定．如果我们从 ε_T 子空间来讨论熵的存在，就相当于在新的组织结构下来讨论熵的存在，这和在原始构形中来讨论熵作为状态函数的存在，并无原则上的不同，这意味着在任一 ε_T 子空间中，热力学状态的变化可看成是对应于特定的内部组织状况下（内变量被固定在确定的值上）的可逆系统的变化，因而前面关于可逆系统的分析方法全部适用于该子空间．我们仍从热力学第一定律的左边写成 Pfaffy 型来开始我们的证明，利用（2.14a）可将（2.49）展开为

$$\frac{\partial\epsilon}{\partial T}dT + \frac{\partial\epsilon}{\partial x_i}dx_i + \frac{\partial\epsilon}{\partial q_\alpha}dq_\alpha - X_i dx_i = dQ \tag{2.50}$$

上式的左边显然是Pfaffy型，它的局部可积性（即 $dq_\alpha=0$ 时的可积性）可由Carathcodory定理的下述推论来得到：

推论　Pfaffy型 $Y_i dy_i$ 局部可积的充分和必要条件是在与 p 点同一子空间 ε_T 的邻域内存在一点 p'，它不能用下述方程组确定的几何图形来联结[14]：

$$Y_i(y_i, q_\alpha)dy_i = 0 \tag{2.51}$$

$$dq_\alpha = 0 \tag{2.52}$$

方程（2.52）是该图形位于子空间 ε_7 中的数学描述。把该数学推论引用于（2.50），显然意味着该路径是绝热的和可逆的，因而根据公理 2 及其相应的解释，我们确信存在着一个积分分母 $\theta(T,x_i,q_\alpha)$ 和一个函数 $\eta(T,x_i,q_\alpha)$，使得下式成立：

$$\frac{\partial\epsilon}{\partial T}dT+\frac{\partial\epsilon}{\partial x_i}dx_i-X_idx_i=\theta d\eta|_{q_\alpha},\qquad \alpha=1,2,\cdots,m \tag{2.53}$$

式中的一竖及其下标表明 η 的增量是在内变量 q_α 作为参变量且保持常数时得到的。(2.53) 是确定熵 η 作为不可逆系统中状态变量 T，x_i 和 q_α 的状态函数的数学描述。这一描述立即得出下述一些重要的结果。将（2.53）的右边展开得到

$$\frac{\partial\epsilon}{\partial T}dT+\frac{\partial\epsilon}{\partial x_i}dx_i-X_idx_i=\theta\left(\frac{\partial\eta}{\partial T}dT+\frac{\partial\eta}{\partial x_i}dx_i\right) \tag{2.54}$$

因而有

$$\frac{\partial\epsilon}{\partial T}=\theta\frac{\partial\eta}{\partial T},\qquad X_i=\frac{\partial\epsilon}{\partial x_i}-\theta\frac{\partial\eta}{\partial x_i} \qquad (2.55),\quad (2.56)$$

如果引入下列三式表达的变换：

$$x_i=x_i,\quad i=1,2,\cdots,6;\quad q_\alpha=q_\alpha,\ \alpha=1,2,\cdots,m;\quad \theta=\theta(T,x_i,q_\alpha) \qquad (2.57\text{a,b,c})$$

使 θ 成为表征温度的独立变量，并引入另一称为Helmholtz 自由能的状态函数 $\psi(x_i,\theta,q_\alpha)$

$$\psi=\epsilon-\theta\eta \tag{2.58}$$

再利用（2.55）和（2.56）可得

$$X_i=\frac{\partial\psi}{\partial x_i}\bigg|_\alpha,\qquad \eta=-\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\bigg|_{,i} \qquad (2.59\text{a,b})$$

这里值得注意的是尽管这个系统是不可逆的，但自由能 ψ 却起着一个势的作用，应力和熵的数值可以由它对相应的应变分量和温度求偏导数而求出，因此在建立本构关系时 ψ 是极为重要的。另外（2.59a）和（2.59b）虽然与（2.45）和（2.46）形式上相同，但却有着重要的区别。对前者自由能 ψ 是参数式地依赖于 m 个内变量 q_α，它在（2.59a）和（2.59b）的求导过程中保持常数。而在（2.45）和（2.46）中 ψ 则与内变量无关，它只适宜于可逆系统。利用（2.9a,b），（2.59a）可变为有限变形下的应力计算公式

$$\tau_{\alpha\beta}=2(\partial\psi/\partial C_{\alpha\beta}) \tag{2.60}$$

ψ 为每单位未变形体积中的 Helmholtz 自由能密度。作为方程（2.59a,b）的结果，可得

$$\dot\psi=X_i\dot x_i+\frac{\partial\psi}{\partial q_\alpha}\dot q_\alpha-\eta\dot\theta \tag{2.61a}$$

从上式可见，在等温及 $\dot q_\alpha=0$ 的附加约束下，ψ 具有可回收能量的物理意义。事实上在上述条件下，如果系统从应变状态 $x_i^{(1)}$ 变至应变状态 $x_i^{(2)}$，则系统自由能的增加为

$$\Delta\psi=\int_{x_i^{(1)}}^{x_i^{(2)}}X_idx_i \tag{2.61b}$$

而如果回复到原来的应变状态，即 $x_i^{(1)}=x_i^{(2)}$，则显然有 $\Delta\psi=0$，即能量回收了。

以上的结果，我们可以总结为下述**定理**：对任一个经受热力学过程的不可逆系统存在着一个称为“熵”的状态函数，以及由它而得出的“自由能”状态函数。后者起着一个势的作用，以致作用于该系统的应力及熵的数值大小可以由它通过求相应的偏导数而得出。

4）热力学不等式——Clausius-Duhem 不等式　在经典热力学中我们有下述极为重要的基本假设——Kelvin假设。它可叙述如下：在等温条件下，如果不搅动或使边界变形，就不能对系统作功。联系到刚才关于自由能的讨论，我们可以将该假设改写为下述公设[14]：

公设　在等温条件下，如果无搅动时，带有稳定边界的自由能不能增加。

这一公设的正确性是十分明显的。否则的话自由能的增加就转化为功（如果 q_a 为常数就能全部回收），于是该系统变成了无穷尽的能源，并由此可创造出永动机，而这是不可能的。由此假设出发我们可得出十分重要的 Clasius-Duhem 不等式。事实上在等式（2.54）的两边各加上 $(\partial\psi/\partial q_a)dq_a$，并注意到（2.50）和（2.59a,b），就可得到

$$\theta\dot{\eta}-\dot{Q}=-\dot{\psi}|_{\epsilon,\theta} \tag{2.62}$$

等式的右边表明所研究的热力学局部微系统的自由能的变化是在等温和固定边界（应变为零）及无电磁力造成的内部搅动的情形下变化的，因而根据刚才的公设，有

$$\dot{\psi}|_{\epsilon,\theta}\leqslant 0 \tag{2.63}$$

由（2.62）推出

$$\dot{\eta}\geqslant\dot{Q}/\theta \tag{2.64}$$

（2.64）就是著名的 Clausius-Duhem 不等式。（2.62）的右边肯定为正，设以 $\theta\dot{r}$ 表示，其中 $\dot{r}\geqslant 0$，则有

$$\dot{\psi}|_{\epsilon,\theta}=\frac{\partial\psi}{\partial q_a}\dot{q}_a=-\theta\dot{r} \tag{2.65}$$

将（2.65）代入（2.62）得到

$$d\eta=\frac{dQ}{\theta}+dr \tag{2.66}$$

由此可见，不可逆系统熵的增加，可由两种完全不同的方式造成。等式右边的第一部分是熵从外部流入该系统造成的，而第二部分则是系统内部的不可逆变化产生的。对不可逆系统，后者始终大于零，这反映着熵只会产生不会消灭的自然规律，而对可逆系统则等于零。$\dot{r}$ 常称为熵产生率。从（2.63）与（2.65）可得 Clausius-Duhem 不等式的另一派生形式

$$-\frac{\partial\psi}{\partial q_a}dq_a\geqslant 0 \tag{2.67}$$

注意到内变量 q_a 的变化是完全独立的，因此上式成立的条件是对每一个内变量 q_a 的变化都成立，若引进相应于第 α 个内变量变化 dq_a 的广义内摩擦力 $Q^{(\alpha)}$，则显然有

$$Q^{(\alpha)}=-\partial\psi/\partial q^{(\alpha)},\qquad Q^{(\alpha)}dq^{(\alpha)}\geqslant 0 \qquad (2.68),\quad (2.69)$$

这里将 dq_a 改为 $dq^{(\alpha)}$ 是强调相同的符号 α 不再作和，而 $Q^{(\alpha)}$ 是由与 $dq^{(\alpha)}$ 构成耗散功的共轭项而唯一定义的，它既不限于只具有通常的摩擦力的物理内涵，也不要求它只具有力的量纲。事实上，为满足客观性原理，内变量一般应表成二阶张量的形式[11]，相应地广义内摩擦力也应表成二阶张量的形式，因而有

$$Q^{(\alpha)}_{ij}dq^{(\alpha)}_{ij}\geqslant 0,\qquad Q^{(\alpha)}_{ij}=-\partial\psi/\partial q^{(\alpha)}_{ij} \qquad (2.70),\quad (2.71)$$

其中 $Q^{(\alpha)}_{ij}$ 是相应于第 α 个内变量在 ij 方向分量的变化对应的广义内摩擦力，它与 $dq^{(\alpha)}_{ij}$ 是共轭的，其积等于在产生 $dq^{(\alpha)}_{ij}$ 变化的过程中的功耗。

（未完待续）