

二、线性非平衡态热力学奠基人昂萨格和他的倒易关系

非平衡态热力学是关于宏观系统的非平衡状态和不可逆过程的性质的一种唯象理论。它可以看作是经典热力学的延伸。经典热力学主要限于讨论孤立的和封闭的并处于平衡的和经历可逆过程的物理化学系统的行为。实际的物理化学系统常是开放的和非平衡的。所涉及的物理化学过程通常是不可逆的。从这点意义上讲，完备的化学热力学理论应该属于不可逆过程热力学范畴。

非平衡态热力学是通过将经典热力学的概念和方法推广到非平衡和不可逆过程的情况下的一种热力学理论。非平衡态热力学的研究可以追溯到 19 世纪 W·汤姆森 (Thomson) 关于热电现象的研究，但长期限于体系很接近于平衡态的情况，即所谓的非平衡态的线性区。有关非平衡态线性区的热力学理论通称为线性非平衡态热力学。1931 年，美籍挪威化学家 L·昂萨格确立了线性非平衡态热力学的一个重要结果——即在描述各种不可逆过程的流（速率）和力（推动力）之间的线性唯象关系中的唯象系数之间满足一种对称关系，这就是著名的昂萨格倒易关系。

昂萨格 (Onsager/Lars, 1903—1976)，挪威出生的美国化学家。昂萨格在挪威完成了他的大学学业，1928 年来到了美国，在约翰斯·霍普金斯大学任教，1935 年在耶鲁大学获得博士学位。实际上他的整个一生都是在耶鲁度过的。1946 年到 1972 年他担任吉布斯 (J·W·Gibbs) 理论化学讲座教授。

昂萨格对化学理论作出了两个重要贡献，1926 年他指出必须把布朗运动考虑进去，对 1923 年由 P·德拜 (Peter Debye) 和 E·休克尔 (Erich Huckel) 建立的方程式进行修改，该方程式描述了离子在溶液中的性质。

然而昂萨格的主要工作是开创了非平衡热力学的研究。他力图把热力学的一般定律应用到具有某种温度、压力或势能差别的非平衡体系中。第二次世界大战中，他用他的理论解决了从铀 238 中分离铀 235 的气体扩散法的理论基础。但是经过了约半个世纪之后，化学家们才认识到昂萨格发现的重大意义。他的首次论文是发表于 1929 年的哥本哈根的一次学术会议上，完整的研究论文是登载于 1931 年的《物理评论》(The Physical Review) 杂志上。那年这个杂志将昂萨格的两篇文章合在一起出了抽印本，题目为“不可逆过程的倒易关系”。文章都写得很简要，一篇为 22 页，另一篇为 15 页。据说就文章的篇幅来讲，这些著作是过去获得诺贝尔奖的著作中最短小的。由于这些文章对化学发展有深远影响，这就更加显得文章简短可贵。

热力学第一、二、三定律虽然属于现代物理学和化学整个大厦的奠基石。但是他们还只能用来描述静止状态，在化学上只适用于处于可逆平衡态的一些体系。然而自然界所发生的大多数过程，都是不可逆的；它们不能自动地返回原来状态。

在不可逆的热力学中，所涉及的就是现在一般所说的力和用符号 X 所表示的某些量，诸如温度梯度、浓度、电势或化学亲和力等，正是这些量发生着不可逆现象。相当于这些量者还有热流、扩散、电流和化学反应速率等。它们通称为流或通量，用 J 表示。

自然可以认为（至少在接近平衡的情况下可以认为），在力与流之间存在着线性关系，即 $J=L \times X$ 。这种关系式叫做某些现象的线性关系式，因为它们代表着一些实验上可以证明的规律，而不是基于不可逆过程的一般结论。

比例系数 L 叫做现象系数或迁移系数。

在目前科学上有趣的许多事例中，有几种不可逆过程是能够同时发生的；它们还能彼此影响。因而，我们可以把两种过程描写为：

$$J_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2$$

和

$$J_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2$$

根据昂萨格的论断，现在一般有效的是

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (i, k = 1, 2, 3, \dots, n)。$$

式中的一些力和流已作了适当的限定。这一关系式现在叫做“昂萨格倒易关系式”，这是昂萨格对热力学作出的划时代发展的核心。昂萨格通过在数学上深刻地运用统计力学，卓越地对他的理论思想的有效性提出了很强的论证；基于他的理论的计算结果，已证明是符合实验数据的。

昂萨格定律在物理学上可用来描述热力学现象和佩尔蒂埃(Peltier)效应。该定律已成功地用来研究生物膜的功能，因而对生物化学和生物学有重大意义。现在昂萨格的不可逆热力学，已证明对于研究某些很快的反应速度是很有用的。

昂萨格获得了 1968 年诺贝尔化学奖金，“由于他发现了倒易关系，而这一关系是不可逆热力学的基础”。