

不可逆过程热力学

格魯脫著

科学出版

不可逆过程热力学

格 魯 脫 著
詹 勵 宾 譯

科 学 出 版 社

1968

S. R. De Groot
Thermodynamics of Irreversible Processes
North-Holland Publishing Company
1952

內 容 簡 介

本书阐述不可逆过程热力学理论,前两章是引论,介绍处理不可逆过程的各种方法,并论述热力学的理论基础。从第三章至第九章阐述若干例子,涉及物理和化学上大部分的重要应用。最后两章,用比前面各章略为深入的观点,论述了一些一般性问题。

本书可供教学工作者和科技工作者参考。

不可逆过程热力学

格 魯 脫 著
詹 勵 賓 譯

*

科学出版社出版 (北京朝陽門大街 117 号)

北京市书刊出版业营业许可証出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

*

1960 年 10 月 第 一 版 书号: 2300 字数: 171,000
1960 年 10 月 第一次印刷 开本: 850 × 1168 1/32
(京) 00001-11,000 印张: 6 11/16

定价: 0.98 元

原序节譯

最近十年来，不可逆过程的宏观理論已发展成为一个多少是完整的系統。这个理論依据了一个双重基础，此基础是由在系統理論制定之前就已經提出来的一些思考所形成的。首先是非平衡热力学函数的引进引起了熵平衡方程的建立，在此过程中，出现了熵流和熵增率的概念。其次是这个理論扎根于昂色格的倒易关系，这是一些依据微觀可逆性的宏观互等性。

把在这样的双重基础上建立起来的理論叫做“不可逆过程的热力学”是适当的。我們认为討論这門科学的时机已經到来，因为物理学和化学的这一部分，現在已在很大的程度上定形了。

本书前两章介紹不可逆过程的各种处理方法，以及对热力学理論基础的一些說明。以后七章論述若干例子，它們包括物理和化学上大部分的重要应用。在最后两章中，用比本书前面部分較深入的观点，考虑了一些一般性的問題。

各章之間的现象的分配，在某种程度上講是任意的，因为很多例子是交叉效应，它們可以列入现象的这一类或那一类。因此各章的划分，主要是从物理重要性的考虑来决定的。我已嘗試尽可能要使各章各自独立。这样做的优点是，多数的章可以单独地閱讀，而且某些一般方法也可以分別地引用在它們所最适合的章內。

如果讀者愿意，可以把本书分成三个单元來讀。为了对不可逆过程的热力学获得一个一般的概念，建議在第一个单元里先讀 §§2, 9 和 §57，这里有着两个简单的例子。第二个单元是适合于这样一些讀者，他們把昂色格定理作为公理来接受（正如同对热静力学的基本定理所抱的态度），而对理論的統計基础不感兴趣。他們可以略去关于統計基础的各节以及其他內容較深或較專門的各节，这些节都用星号（*）标出。第三个单元則包括本书的全部。

本书符号表

矢量用黑体字表示, 例如 \mathbf{a}
 张量用无衬线的黑体字表示, 例如 \mathbf{L}
 $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}$ 表示两矢量的标积
 $\mathbf{a} \wedge \mathbf{b}$ 表示两矢量的矢积
 $\mathbf{a} = \mathbf{L} \cdot \mathbf{b}$, 若 $a_i = \sum_k L_{ik} b_k$, 表示张量

与矢量之积

“比...”一般指“每单位质量”

I 和 II (脚标或肩标) 表示容器 I 和 II

A 化学亲和力

A_i 反应 i 的化学亲和力

B 磁感应强度

c_k 组元 k 的浓度 (表为质量分数)

d_e 某量的外因变化

d_i 某量的内因变化

D_{12} 热扩散系数

$D_{12}^{\text{重}}$ (重心) 扩散系数 (用质量分数定义)

$D_{12}^{\text{克}}$ (重心) 扩散系数 (用克分子分数定义)

$D_{12}^{\text{分}}$ (分子) 扩散系数 (用质量分数定义)

$D_{12}^{\text{克分}}$ (分子) 扩散系数 (用克分子分数定义)

e 总荷质比

e_k 组元 k 的荷质比

z_k 组元 k 每克分子的电荷

E 电场强度

F_k 组元 k 每单位质量所受的外力

\bar{F}_k 组元 k 每单位质量所受的非电性的外力

g 比吉布斯函数

h 比焓

h_k 组元 k 的比焓

H 总焓

I 电流密度

I_k 组元 k 对电流密度的贡献

j_i 不可逆过程中的“通量”(或流)

j_c 单化学反应的化学反应率 (每单位时间的质量)

j_i 反应 i 的化学反应率 (每单位时间的质量)

J_k 组元 k 的物质流 (每单位时间的质量)

J_M 物质流 (每单位时间的质量)

J_M 变换后的物质流

J_q 热流 (每单位时间)

J_s, J_s 熵流 (每单位时间)

J_u, J_u 能流 (每单位时间)

J_U 变换后的能流

j_1 容器 I 中的化学反应率 (每单位时间的质量)

J_c 单化学反应的化学反应率 (每单位体积单位时间的质量)

J_i 反应 i 的化学反应率 (每单位体积单位时间的质量)

J_k 组元 k 对于重心的物质流 (每单位面积单位时间的质量)

J_q 热流 (每单位面积单位时间)

\tilde{J}_q 包括电能滞在内的热流

J_s 熵流 (每单位面积单位时间)

J_u 能流 (每单位面积单位时间)

k 玻耳兹曼恒量

k_T 热扩散比率

L_{ik} 唯象系数

L_{ik} 变换后的唯象系数

L 总热传导张量

L 寻常热传导张量

L^a 里紀-勒杜克矢量
 M_k 組元 k 的質量
 M 分子質量
 M_k 組元 k 的分子質量
 n_k 組元 k 的克分子分數
 P 壓力
 P_{ik} 粘滯壓力張量
 dq 供給每單位質量的熱量
 dQ 供給的總熱
 Q^* 遷移熱
 Q_k^* 組元 k 的遷移熱 (第五章和第七章中的 Q_k^* 量是相似的但非等同的)
 Q_k^{*a} 組元 k 的遷移的約化熱 (第五章和第七章中的 Q_k^{*a} 量是相似的, 但非等同的)
 r 總電阻率張量
 r^s 尋常電阻率張量
 r^a 霍耳矢量
 R 氣體恆量
 s 比熵
 ST 索端係數
 s_k 組元 k 的分比熵
 s_v 每單位體積的熵
 S 總熵
 S^* 遷移熵
 S_k^* 組元 k 的遷移熵
 t 時間
 t_k 遷移數 (組元 k 對電荷遷移的相對貢獻)
 T 溫度
 u 比能 (不包括重心的動能和電能)
 \bar{u} 包括電能的比能
 u_k 組元 k 的分比能
 \bar{u}_k 包括電能的組元 k 的分比能
 u_{tot} 包括重心動能的總比能
 u_v 每單位體積的能量
 U 總能量
 U^* 遷移能量

U^* 化學遷移能量
 U_k^* 組元 k 的遷移能量
 v 體積度
 v_k 組元 k 的分體積度
 v 質心速度
 v_k 組元 k 的速度
 V 總體積
 x_k 組元 k 的質量分數
 X_i 不可逆過程中的“力”(或親和力)
 X_k 與 I_k 共軛的力
 X_M 與 I_M 共軛的力
 X_M 與 I_M 共軛的力
 X_u 與 I_u 共軛的力
 X_U 與 I_U 共軛的力
 X_U 與 I_U 共軛的力
 X_k 與 J_k 共軛的力
 \bar{X}_k 與 \bar{J}_k 共軛的力
 X_u 與 J_u 或 J_q 共軛的力
 (z) 上指標, 用來表示移動過的能零點的量
 α 熱擴散因子
 α_i 狀態參數與其平衡值的偏差
 ϵ 愛丁好森係數
 η 粘滯係數
 κ 電導率
 λ 熱導率
 μ 每單位質量的化學勢 (比吉布斯函數)
 μ_k 組元 k 每單位質量的化學勢 (分比吉布斯函數)
 $\bar{\mu}_k$ 組元 k 每單位質量的化學勢, 包括電能
 $\bar{\mu}_k$ 組元 k 每克分子的化學勢
 ν 能斯脫係數
 ν_k 除以分子質量 M_k 的正比於組元 k 的化學計量係數
 $\bar{\nu}_k$ 組元 k 的化學計量係數
 ν_{ki} 除以分子質量 M_k 時正比於化學反應 i 中組元 k 的化學計量係數

ξ 化学反应的进度

ξ_j 化学反应 j 的进度

$d\xi = (J_c/M)dt =$ 化学反应的进展率

$d\xi_j = (J_j/M)dt =$ 化学反应 j 的进展率

π_{ik} 张量, 包括粘滞压强张量和静液压强张量

Π 珀耳帖热

ρ 密度(每单位体积的质量)

ρ_k 组元 k 的密度

σ 熵增率(每单位体积、单位时间)

σ_A 金属 A 的汤姆孙热

σ 电导率张量

φ 电势

目 录

原序节譯	i
本书符号表	ii
第一章 緒論	1
§ 1. 不可逆过程理論	1
§ 2. 昂色格理論	4
§ 3. 非平衡热力学函数	7
第二章 昂色格倒易关系	10
§ 4*. 处理方法	10
§ 5. 涨落理論	10
§ 6*. 微观可逆性	12
§ 7*. 涨落的衰減	13
§ 8*. 昂色格关系的推导	14
第三章 单元系	16
§ 9. 热分子压力差和热机械效应	16
§ 10. 通量和力的另一种选择	22
§ 11*. 通量和力的第三种选择	24
§ 12*. 唯象系数矩阵变到对角形式的約化	26
§ 13*. 能量零点的移动	27
§ 14*. 克努會气体中迁移热的推导	28
第四章 連續单元系中的热传导, 电传导和张弛現象	31
§ 15. 緒論	31
§ 16. 从一个系統到另一个系統的热迁移	32
§ 17. 一維热传导	33
§ 18*. 三維热传导	34
§ 19*. 外磁場中的热传导	38
§ 20*. 电传导	39

§ 21*	外磁場中的电传导	42
§ 22.	张弛現象	43
第五章 无化学反应的不連續系統45		
§ 23.	緒論	45
§ 24.	基本方程	46
§ 25.	熵平衡和唯象方程	48
§ 26.	迁移能量	49
§ 27.	定态, 热分子压力效应和热泻流效应	50
§ 28.	一級和二級定态, 机械 - 热效应	53
§ 29*	通量和力的綫性变换	55
第六章 有化学反应的不連續系統61		
§ 30*	緒論	61
§ 31*	基本方程	61
§ 32*	熵平衡和唯象方程	63
§ 33*	定态	66
§ 34*	一級定态	66
§ 35*	二級定态和迁移能量	69
§ 36*	热分子压力效应	71
§ 37*	热泻流效应	73
§ 38*	化学效应	73
§ 39*	机械 - 热效应和迁移热	74
§ 40*	一級定态中的能量传导和热传导	75
§ 41*	液态氦 II	76
第七章 連續系統(通常的扩散, 热扩散, 粘滯性, 通常扩散势和热扩散势, 等等)80		
§ 42.	緒論	80
§ 43.	基本方程	80
§ 44.	熵平衡	83
§ 45.	唯象方程	85
§ 46.	尋常扩散	86
§ 47.	力学平衡	90
§ 48*	分子的和重心的尋常扩散	92

§ 49.	热扩散(索瑞效应).....	95
§ 50.	杜伏效应.....	101
§ 51.	粘滞性.....	103
§ 52*.	通量和力的綫性变换.....	105
§ 53.	关于电現象的綫性变换.....	109
§ 54*.	带电系統中的定态(热扩散和电势).....	114
§ 55*.	带电系統中的非定态(热扩散, 寻常扩散势和热扩散势).....	116
第八章 温差电		120
§ 56.	緒論.....	120
§ 57.	直接法.....	121
§ 58.	直接法的討論.....	123
§ 59*.	应用迁移能量的方法.....	125
§ 60*.	应用迁移熵的方法.....	130
§ 61.	热磁效应和磁場电效应.....	135
第九章 化学		138
§ 62.	緒論.....	138
§ 63.	封閉系統中的化学反应.....	138
§ 64*.	关于細致平衡原理的討論.....	143
§ 65.	开放系統中的化学反应.....	145
§ 66.	化学反应的反应率和进行度.....	148
§ 67.	电化学.....	153
§ 68.	电动学效应.....	156
§ 69.	化学反应和张弛現象的干扰.....	160
第十章 定态		165
§ 70.	定态的两种描写.....	165
§ 71.	最小熵增率的态.....	166
§ 72.	勒夏忒列原理的推广.....	167
§ 73.	各級定态.....	168
§ 74*.	零級定态.....	170
§ 75.	一級和二級定态.....	170
§ 76*.	勒夏忒列原理应用于一級定态的例子.....	173
§ 77*.	生物学中的应用.....	174

第十一章 关于基本原理的进一步讨论.....	176
§ 78. 昂色格关系的变换性质.....	176
§ 79*. 奇变数和偶变数对于昂色格关系的影响.....	180
§ 80*. 昂色格定理的推广.....	184
§ 81*. 非平衡的热力学函数.....	186
§ 82*. 不可逆现象的另一些热力学理论.....	189
索引.....	193
§ 83. 书目提要.....	193
§ 84. 各章参考文献.....	199
中英名词对照.....	200

第一章 緒 論

§ 1. 不可逆过程理論

本书的名称初听起来似乎有些矛盾，因为通常的热力学几乎专门论述平衡状态和从一个平衡状态到另一个平衡状态的过渡过程，即可逆过程。大多数教科书关于不可逆过程除了讲些发展的方向外，别的没有告诉我们什么。因此通常的热力学可以更确切地称为“热静力学”，而这一名称正是某些作者为这门分支学科所选用的名称。在本书中，我也将采用这个名词，因为这样可以使我按照更符合于字源的意义来使用热力学这个字眼。在任何情况下，寻常的热静力学并不能提供我们关于非平衡过程的理論。

有許多唯象定律以比例关系的形式描述不可逆过程。例如，热流和温度梯度之間的傅里叶定律；混合物內的某一組元的物質流及其浓度梯度之間的斐克定律；电流及电势梯度之間的欧姆定律；切力及速度梯度之間的牛頓定律；反应率及化学势之間的化学反应定律。当两个或多个这类現象同时发生的时候，它們互相干扰并引起新的效应。这类交叉現象的一个例子是：由于热传导和电传导互相干扰而引起的两种温差电的倒易現象：珀耳帖效应（由于电流流过不同金属的接头出現放热或吸热的現象）和温差电动势（由于在两接头維持不同的温度而产生的电动势）。互相干扰的另一个熟悉的例子是扩散和热传导的耦合所引起的热扩散〔这种热扩散也叫做索瑞效应，尤其是当它发生在凝聚相里（由于温度梯度形成的浓度梯度）〕及其逆現象：杜伏效应（当存在浓度梯度时引起的温差）。扩散势是扩散及电传导之間的干扰的一个例子。属于同一类的交叉效应还有，如在各向异性晶体中，在某一方向上的温度梯度引起另一方向上的热传导，和它的倒易效应，这也是一个类似現象，

只是上述两个方向,互換了它們的位置而已.还存在着其他各种效应,其中有些在本书中将要討論到.交叉效应的数学描述,是在上述的唯象定律中加入一些新的項.例如,对于热扩散,就在斐克定律的右方加入一个和温度陡度成正比的項.因此,这新的定律表明,物质流可以由浓度陡度所引起(寻常扩散),但也可由温度陡度所引起(热扩散).它的倒易現象即杜伏效应,則是傅里叶定律中加入一个与浓度陡度成正比的項来描述的.于是我們得到一个定律,它表明热流是由温度陡度(寻常热传导)和浓度陡度(杜伏效应)所引起的.作相似的推广,也可把其他的交叉效应包括在数学图象內.所有这些关系式,除了表达比例关系外,还定义了某些“唯象”系数,諸如热导率、寻常扩散系数和热扩散系数、杜伏系数、电导率、粘滯性、化学“曳力”系数等等.所有上述这些現象,都是用真正“唯象的”关系式来描述的,其所以是唯象的,乃在于它們都是由实验验证的定律,而不是一个概括性的不可逆过程理論的一部分.在这些考虑中,看不見一个一般的观点,尤其是沒有把由两个或更多个不可逆效应之間的相互干扰引起的交叉現象联系起来.

正如同在分子运动論中所考虑的一样,在統計力学里也是考虑相同的物理性质和化学性质.这些理論是建立在粒子的迁移方程上,例如玻耳兹曼方程.很多迁移現象:电传导和热传导,温差电和其他效应都是这样处理的.从某种观点来看,統計的或分子运动論的理論,在原則上,对物理学家來說,是最为滿意的;它們給出机构的一个完备的說明,并且可以导出在唯象关系中出現的系数的数值.虽是这样,然而它們只对特殊种类的不可逆現象得到了发展,并且是以特殊的分子模型做基础的.因此,这些理論,虽然在物理的描述上較为深入,但不是我們这里所要寻求的类型,而我們这里所要寻求的是不可逆过程的宏观的和概括的理論.

另一种处理非平衡过程的方法,是根据所謂“廣热靜力学理論”,把寻常的热靜力学定律应用到不可逆过程中假設为可逆过程的部分上,而在本質上認为是“不可逆的”其余部分則不予考虑.这方法的典型例子是湯姆孙对温差电的处理方法.湯姆孙認为热

传导和电传导是“不可逆的”，所以他只对这现象的其余的“可逆”部分——“可逆的”汤姆孙热和珀耳帖热，写下了热静力学第二定律。汤姆孙自己很清楚地意识到，他的这种推论方法是不能令人满意的。他着重地指出，把一个过程划分为“可逆的”和“不可逆的”两部分，这只是一种假设而已，其计算的结果还必须由实验来验证。值得注意的是，由此导出的关系，已由温差电的实验完全证实。然而不管怎样努力，要从一般的考虑上来论证汤姆孙的假设，是不可能的。玻耳兹曼曾作了最著名的和最重要的尝试，他证明了熵增率的有一定的正值这一特性，要求唯象系数间有某些不等式成立。玻耳兹曼也指出了他对严密理论的研究，并不能得到汤姆孙的结果。伊斯曼和瓦格纳对于热扩散（索瑞效应）以及亥姆霍兹对于扩散势，都曾发展了与汤姆孙理论相似的理论。后来的发展证明了，要把不可逆过程适当地分为可逆的和不可逆的两部分，往往是困难的。例如，扩散势理论就是相当奇怪的，把扩散必须看成是不可逆的，因而不去讨论，但在处理热扩散问题上，物质流恰又是可逆的部分。鉴于热扩散和扩散势这两个效应可以一起发生这一事实，要作这样的分割，似乎是颇为牵强的。因此，熵热静力学理论的成功，在很大程度上须取决于对过程分割的适当选择。熵热静力学理论的另一缺点，是它并不能构成一个完整的非平衡过程理论，而只能应用于由两个不可逆效应相互干扰而引起的有限数目的交叉现象。

一个真正系统的、宏观的和一般的不可逆过程的热力学，可以根据昂色格 1931 年发表的理论建立起来，这一理论以后又为卡西米尔所改进。我在下一节中将给出昂色格理论的论述。这定理是用统计力学的一般概念所证明的，其推导放在第二章中，进一步的讨论则放在第十一章。但是，我们也可以把昂色格定理看成是热力学的一个新原理，并把它当作公理接受下来，如同在热静力学中对待基本定律所做的一样。根据这一观点，可以略去第二章，直接去阅读三——十章中所论述的各种应用。虽然昂色格的论文已包含有许多最重要应用的萌芽，但其中大部分大约在第二次世界大

战开始以后才有清楚簡明的表述。在物理学的和化学的各个领域中,已得到了許多結果,其中有一些是从熵热静力学知道的,但大多数則是新的(見第三——十章)。以昂色格定理为基础的理论,也指明了在很多情况下,为什么錯誤的熵热静力学方法会給出了正确的結果(§§58 和 82)。

§ 2. 昂色格理論

在前节的第二段中,我們已經看到,有許多原因能够引起不可逆現象。这許多原因例如:温度陡度、浓度陡度、势陡度或化学亲和力。这些量在不可逆过程的热力学中,通常称作“力”,在本书里用 $X_i (i = 1, 2, \dots, n)$ 表示。这个名詞多少会引起誤解,因为在一般情况下,它們与牛頓力学上的力是毫无共同之处的。某些作者用“亲和力”这一名詞来表示这一类的量,也許是比較可取的。

我們也曾看到,这些“力”产生某些不可逆現象,例如:热流、扩散流、电流和化学反应率。这些量統称为“通量”或有时称作“流动”或“流”。此处用 $J_i (i = 1, 2, \dots, n)$ 表之。

在最一般的情况下,任何一种力能够引起任何一种流。例如浓度陡度和温度陡度二者都能够产生扩散流(寻常扩散和热扩散)。同样,这两个力也能够产生热流(杜伏效应和寻常热传导)。所以不可逆現象可以用一般形式的唯象关系来表示:

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k (i = 1, 2, \dots, n), \quad (1)$$

此式表明:对于任一种流的产生,所有的力都有所贡献。系数 $L_{ik} (i, k = 1, 2, \dots, n)$ 称作唯象系数。例如:系数 L_{ii} 是热导率,寻常扩散系数,电导率和化学曳力系数。系数 $L_{ik} (i \neq k)$ 与干扰現象有关;例如热扩散系数,杜伏系数等等。

現在我們可以来表述本书所依据的主要原理了。昂色格的基本定理說:只要对“通量” J_i 和“力” X_i 作一适当的選擇,唯象系数 L_{ik} 的矩陣是对称的,即

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

这些等式称为昂色格倒易关系式。它们表明两个倒易现象(例如:热扩散和杜伏效应)之间的联系,这两个倒易现象是由同时发生的不可逆过程(在刚才举的例子中就是热传导和扩散流)的相互干扰而引起的。

我们还必须解释一下,“通量”和“力”的“适当选择”是什么意思。为此,我们来考虑一个绝热孤立系统。假设系统的状态用参量 A_1, A_2, \dots, A_n 描述(这些参量可以是各点的压强、温度、浓度等)。用 $A_1^0, A_2^0, \dots, A_n^0$ 表示这些参量在热静力学平衡时的值。为便利起见,我们用这些状态参量偏离其平衡值的偏差 $a_i = A_i - A_i^0$ ($i = 1, 2, 3, \dots, n$) 作为状态变量。在平衡状态时,熵有极大值,而状态变量 a_i , 根据定义则等于零;这意思就是说:对于非平衡状态而言,作为第一级近似,我们可以把熵偏离其平衡值的数值 ΔS 表示为状态变量 a_i 的二次式:

$$\Delta S = -\frac{1}{2} \sum_{i,k} g_{ik} a_i a_k \quad (3)$$

现在有可能给出(1)式中所用到的“通量”和“力”的表示式,以使(2)式成立。根据昂色格的意思,这些“通量”和“力”分别是状态变量 a_i 的时间导数

$$J_i = \dot{a}_i \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (4)$$

和状态变量 a_i 的如下的线性组合

$$X_i = \partial(\Delta S) / \partial a_i = -\sum_{k=1}^n g_{ik} \dot{a}_k \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (5)$$

这样,昂色格定理的叙述便完全了。

有趣的是也能够写出熵的时间导数,称为熵增率或熵源强度,它给出在不可逆过程中每单位时间所产生的熵

$$\Delta \dot{S} = -\sum_{i,k} g_{ik} \dot{a}_i \dot{a}_k = \sum_i J_i X_i. \quad (6)$$

平常计算(6)式要比(5)式容易,而且(6)式还有一个优点,就是其形式简单,只要求出 ΔS , 就可以特别容易地选择适当的通量 J_i 和力 X_i , 带有同样脚标 i 的通量 J_i 和力 X_i 称为共轭参数。我们

注意到,对通量和力的选择有着某种自由,因为 ΔS 的表示式可以用几种方法分成共轭的 J_i 和 X_i 之和。但是就所有已作的选择而论,昂色格关系式(2)在(1)式各系数 L_{ik} 之間都是有效的。

总之,我們可以說,一个任意复杂的不可逆过程的热力学理論的任务在于:首先,計算熵增率 ΔS , 从(6)式找出共轭的通量 J_i 和力 X_i ; 其次,研究唯象方程式(1)和昂色格倒易关系式(2)。我們看到这整个程序都在宏觀的理論范围之內,而且对于任何过程都是有效的。因此,用“不可逆过程的热力学”来作为这一分支学科的名称,似乎是合理的。

到現在为止,我們还没有談到昂色格定理的証明。虽然本节主要只限于叙述一下昂色格的结果(其推导放在第二章),但在这里,我們仍将定性地提一提这一証明的一些特性。这定理是用統計力学的一般方法导出来的。昂色格倒易关系式(2)証明含有“微觀可逆性”的意义,即是說,单个粒子的一切力学运动方程对于時間 t 是对称的,或者換句話說,在从 t 变換到 $-t$ 情况下它是不变量。这一点对于經典力学和量子力学的运动方程,都是正确的。在昂色格的推导中,并沒有用到迁移方程的特別叙述。这就表示这个結果是一般性的,即对任一个不可逆过程都是有效的。我們注意到,虽然昂色格定理的証明要依赖于物理系統微觀行为的概念,但其結果是宏觀的。这情况正和第二定律在热靜力学中的地位完全相似。

有历史意义的是,昂色格是从两个特殊情形的討論中得出他的概念的:各向异性晶体中的热传导(見 §18)和化学单分子三角反应(見 §63)。前者显然是(2)式的一个例子,后者表明(2)式和微觀可逆性之間的联系。如果有外磁場 \mathbf{B} 加到系統上,則昂色格关系式(2)必須修正为

$$L_{ik}(\mathbf{B}) = L_{ki}(-\mathbf{B}) \quad (i, k = 1, 2, \dots, n). \quad (7)$$

上式表示:系数 L_{ik} 和 L_{ki} 分别是 B 和 $-B$ 的相同函数。甚至在 $i = k$ 的情况下,也仍然有物理意义,即是矩陣 L_{ik} 对角綫上的元素是磁場強度的偶函数。(7)式的来源是由于洛伦茲力表示式的