1972 г. Июль Том 107, вып. 3

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

530.12:531.18

РЕЛЯТИВИСТСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА *)

Г. Каллен, Дж. Горвиц

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ

Вслед за созданием теории относительности (Эйнштейн, 1905 г.) вся современная физика очень быстро была «релятивизирована». Термодинамика была приспособлена к новым требованиям ковариантности Планком [1] и Эйнштейном [2], и казалось, что релятивистская термодинамика достигла разумного завершения. Основными результатами были законы преобразования температуры и теплового потока (количества переданного системе тепла). Из работы Планка вытекало, что система будет *холоднее* с точки зрения наблюдателя, движущегося относительно ее, и что поток тепла будет соответственно *меньше*:

$$T = T^{(0)}\,[1-(v^2/c^2)]^{1/2} \equiv T^{(0)}/\gamma, \quad \Delta Q = \Delta Q^{(0)}/\gamma \quad \text{(Планк)}. \tag{1}$$

В 1963 г. Отт [3] вновь вернулся к этому вопросу и настаивал на том, что ему удалось прийти к законам преобразования, в точности обратным тем, которые получил Планк. Согласно Отту, движущийся наблюдатель обнаружит, что система *горячее*, а тепловой поток *больше*:

$$T = \gamma T^{(0)}, \quad \Delta Q = \gamma \Delta Q^{(0)} \quad \text{(Отт)}.$$

Двумя годами позже Арцели [4] независимо пришел к такому же выводу. Последовал целый поток работ [5] приверженцев новой доктрины. Однако оказались и отступники от ортодоксальной новой точки зрения. Ландсберг [6] считал, что температуру следует считать лоренцевым инвариантом, тогда как для переданного тепла остается верным старое планковское преобразование:

$$T = T^{(0)}, \quad \Delta Q = \Delta Q^{(0)}/\gamma \quad \text{(Ландсберг)}.$$

---

*) H. Callen, G. Horwitz, Relativistic Thermodynamics, Am. J. Phys. 39, 938 (1971). Перевод В. А. Угарова.

Несколько позже Ван-Кампен [7] предложил схему с инвариантной температурой и инвариантным потоком тепла:

$$T = T^{(0)}, \quad \Delta Q = \Delta Q^{(0)} \quad \text{(Ван-Кампен).}$$

Но и этот список отнюдь не исчерпывает всех возможностей; существуют не только иные предложения относительно законов преобразования для T и ΔQ, но и различные выводы приведенных выше соотношений, опирающиеся на разные определения других термодинамических величин, таких, например, как работа; Балеску [8] *) показал, что существует целый класс преобразований, который не противоречит обобщению термодинамики в рамках специальной теории относительности. Существование различных возможностей, каждая из которых допустима, ставит решение вопроса о построении релятивистской термодинамики в весьма неприглядное положение. Но именно здесь требования простоты, интуитивной ясности или совпадения с обычным формализмом становятся весьма существенными. Задача нашей статьи скорее увязать релятивистскую термодинамику с обычной термодинамикой, чем углубляться в различные релятивистские аспекты проблемы.

История релятивистской термодинамики блестяще изложена со всеми подробностями Шмидом [9] (который пользовался также определением температуры через 4-вектор, когда занимался исследованием релятивистских жидкостей).

Проблема заключается в обобщении термодинамических определений и идеализированных термодинамических процессов для движущихся систем отсчета, для которых справедливы законы преобразования специальной теории относительности. Термодинамические определения, равнозначные (эквивалентные) в собственной системе отсчета, оказываются для движущегося наблюдателя уже не эквивалентными.

Мы покажем, что обобщение термодинамики, предложенное Планком, так же как и обобщения, предложенные впоследствии другими авторами, фактически состоит из *двух* логически различных обобщений. Простое обобщение термодинамики на релятивистскую область не вызывает особых неясностей. Конечно, существует, например, произвол в выборе определения температуры, но он может быть устранен принятием подходящего соглашения. Однако более серьезные затруднения возникают тогда, когда мы делаем следующий шаг для обобщения — вводим импульс и энергию в качестве назависимых экстенсивных **) переменных. Этот шаг не соответствует естественному термодинамическому выбору, хотя он представляется вполне разумным по чисто релятивистским соображениям. Именно этот шаг при обобщении термодинамики — который часто не отделяют от первого шага — лежит в основе всех затруднений. Разделение двух элементов в обобщении термодинамики делает прозрачной сущность проблемы и подсказывает естественное решение.

Мы покажем, что энтальпия скорее, чем энергия, может служить естественным термодинамическим потенциалом для релятивистской ограниченной системы; многие затруднения обычного подхода проистекают из-за привычки отдавать предпочтение энергии. Мы выясним также, что температура — несмотря на то, что она может быть определена по-разно-

---

*) П. Ландсберг и К. Джонс также обнаружили иные допустимые законы преобразования.

**) Термодинамические переменные называются *интенсивными*, если они не зависят от размеров системы (температура, давление, химический потенциал), и *экстенсивными*, если они пропорциональны размерам или массе системы (энергия, энтропия, масса компонентов). (*Прим. перев.*)

му,— наиболее естественным образом должна быть принята за инвариант. Наиболее рациональным законом преобразования теплового потока является *закон преобразования, предложенный Оттом* (хотя 4-вектор Мёллера [5] или скаляр Ван-Кампена [7], определяющие температуру, в сущности отличаются лишь тем, что они отождествляются только либо с нулевой компонентой времениподобного вектора, либо с самим 4-вектором, либо с инвариантной абсолютной величиной 4-вектора). Целью нашей работы является не выяснение следствий этих предположений, а анализ термодинамического рассмотрения, открывающий путь к практически удобному выбору.

Поскольку работа адресована в основном специалистам в области термодинамики, мы напомним кратко сейчас, а затем и в гл. 3 основные релятивистские определения и формулы.

Самыми простыми, конечно, будут преобразования Лоренца для 4-вектора $\mathbf{F}$ $\{F_0,\ F_1,\ F_2,\ F_3\}$ при переходе от одной инерциальной системы к другой, движущейся с относительной скоростью v вдоль оси x:

$$F_0 = \gamma\,[F_0^{(0)} + (v/c)\,F_1^{(0)}],\quad F_1 = \gamma\,[F_1^{(0)} + (v/c)\,F_0^{(0)}],$$
$$F_2 = F_2^{(0)},\quad F_3 = F_3^{(0)}.$$

Промежутки времени и пространственные расстояния между событиями образуют 4-вектор $\{ct,\ x,\ y,\ z\}$. Компоненты скорости входят в 4-вектор скорости Минковского $\{\gamma_u,\ \gamma_u u_x,\ \gamma_u u_y,\ \gamma_u u_z\}$, где $\gamma_u = [1 - (u^2/c^2)]^{-1/2}$. Для *изолированной системы* энергия и импульс образуют 4-вектор $\{E/c,\ p_x,\ p_y,\ p_z\}$.

Несколько менее элементарным является тот факт, что давление P является лоренцевым инвариантом. Этот результат может быть получен расчетом скорости передачи импульса молекулами идеального газа стенке при использовании законов преобразования импульса; иначе, тот же самый вывод следует из общих свойств релятивистского тензора энергии-импульса-натяжений [10]. Из инвариантности давления вытекает, что для ограниченной системы, подверженной действию простого гидростатического давления, вместо 4-вектора энергии-импульса подходящим сохраняющимся 4-вектором становится 4-вектор энтальпии-импульса

$$\mathcal{H} = \{(E + PV)/c,\ p_x,\ p_y,\ p_z\}. \tag{2}$$

Этот факт играет существенную роль в последующем, и мы вернемся к обсуждению обусловливающих его причин и его значению в гл. 3. Пока же мы просто заметим, что все перечисленные результаты — это элементы специальной теории относительности.

2. КАЧЕСТВЕННЫЕ АСПЕКТЫ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ

Столкнувшись с противоречивыми выводами Планка, Отта, Ландсберга и других авторов, не следует ли нам положиться на самые элементарные определения температуры? Как выглядит простой идеальный газ с точки зрения движущейся системы отсчета?

Может ли случиться, что мы не обнаружим распределения скоростей, соответствующего обычному больцмановскому распределению, и поэтому не сможем ввести кажущуюся температуру. В действительности мы как раз этого и не можем, потому что даже такая простая система, как идеальный газ, находящийся в равновесии, наблюдаемая из движущейся системы отсчета, выглядит довольно странно. Так, например, среднее расстояние между частицами оказывается анизотропным, поскольку в силу лоренцева сокращения оно уменьшается в направлении относительной скорости v!

Распределение по скоростям, энергиям и импульсам также оказывается анизотропным. А поскольку распределение скоростей не имеет простого изотропного больцмановского вида, оно не может предоставить нам прямого аналога температуры.

Чтобы несколько драматизировать этот пункт, давайте опустим странную статистическую механику газа и сконцентрируем свое внимание только на его макроскопических термодинамических свойствах. Пусть уравнение состояния в собственной системе записывается в виде $PV^{(0)} = nRT^{(0)}$. Тогда одному движущемуся наблюдателю может прийти в голову определять температуру согласно этому уравнению или, что то же самое измерять температуру по изменению объема в стеклянном газовом термометре постоянного давления. Поскольку как P, так и n являются инвариантами, а $V = V^{(0)}/\gamma$, этот наблюдатель должен прийти к выводу, что $T = T^0/\gamma$ в полном согласиии с результатом Планка. Однако другой движущийся наблюдатель может определять температуру на основе уравнения состояния $E^{(0)} = 3nRT^{(0)}/2$. Но поскольку $E = \gamma E^{(0)}$, этому наблюдателю придется заключить уже, что $T = \gamma T^{(0)}$. А это уже результат Отта! Следовательно, различные свойства идеального газа, обеспечивающие согласованные количественные определения температуры в собственной системе отсчета, приводят к противоречивым определениям в движущейся системе.

Очевидно, сохранить все свойства, которые мы интуитивно связываем с температурой, невозможно. Лучше всего, по-видимому, вернуться к самому фундаментальному свойству — примитивному определению, лежащему в основе любого представления о температуре. И мы будем считать правильным по крайней мере одно утверждение: *тепловое равновесие двух взаимодействующих систем означает равенство температур этих систем.*

Чтобы использовать этот критерий, рассмотрим две системы, находящиеся в относительном движении. Предположим на время, что обе системы тождественны, что их температуры в собственной системе в начальный момент времени одинаковы и что все связи в равной степени и симметрично действуют на каждую из систем. Допустим, что в некоторый момент включается определенное взаимодействие (предполагается, что оно симметрично по своему характеру). Если такое взаимодействие способно приводить к установлению равновесия (от обсуждения этого вопроса мы отказываемся), то полная симметрия ситуации позволяет утверждать, что окончательная температура в собственной системе отсчета в обеих термодинамических системах снова будет одинаковой *). Представим себе, что одна из двух тождественных систем находится в контакте с третьей системой, уже отличной от первых двух, где они находятся в той же самой системе отсчета. Очевидно, их температуры должны быть равны. Наконец, мы можем рассматривать промежуточную систему просто как «соединительное звено», между двумя остальными системами, как некую форму связи. Отсюда следует, что собственные температуры двух различных систем, находящихс в равновесии, должны быть равны (если такое равновесие осуществимо).

Таким образом, мы приходим к следующему выводу: *если в качестве основного критерия теплового равновесия принять равенство температур, тогда температура любой системы должна приниматься равной ее температуре в собственной системе; это значит, что температуру следует определять как лоренцев инвариант.*

Лоренцевски-инвариантная температура имеет еще ту привлекательную особенность, что температуры плавления и кипения остаются внут-

*) Наиболее спорным в этом рассуждении представляется вопрос об установлении равновесия между телами, находящимися в относительном движении. Однако последующие результаты в § 4 не зависят от справедливости этих рассуждений. (*Прим. перев.*)

ренними свойствами веществ, как это имеет место в обычной термодинамике. Температурная шкала может быть определена через зависимость температуры кипения бинарных систем (при заданном давлении) от концентрации. Поскольку давление и концентрация лоренц-инварианты, это соглашение определяет лоренц-инвариантную температуру.

Из приведенных рассуждений видно, что далеко не все желательные свойства температуры могут быть сохранены в движущейся системе отсчета, но что имеются достаточно веские, если не совсем убедительные, качественные доводы для выбора лоренц-инвариантного определения температуры. Мы увидим в гл. 4, что чисто формальный подход независимо от этих рассуждений подводит нас к такому же выбору.

3. ОГРАНИЧЕННЫЕ СИСТЕМЫ: РЕЛЯТИВИСТСКИЙ ПОДХОД

Чтобы пойти дальше, необходимо осознать ту существенную роль, которую играют в релятивистской термодинамике стенки, ограничивающие систему. В этом случае их роль куда более значительна, чем в нерелятивистской термодинамике.

Можно, конечно, рассматривать системы, которые сдерживаются внутренними силами, когда нет никаких ограничивающих систему стенок. Такими системами могут быть либо твердые тела, либо жидкие системы, связанные их собственными гравитационными силами (так обстоит дело со звездами). Несмотря на практическую важность таких систем, вопрос о работе и переданном количестве тепла ставится в наиболее ясной форме для термодинамических систем, ограниченных стенками, и мы будем рассматривать именно этот случай. (Законы преобразования для T и ΔQ, полученные для замкнутых систем, не отличаются от законов преобразования, справедливых для систем, ограниченных стенками.)

Сначала мы изложим некоторые чисто релятивистские (нетермодинамические) соображения, которые в основном заимствованы из удивительно прозрачной статьи Киббла [11], выясняющей как роль стенок, так и физический смысл появления члена PV в «обобщенном 4-векторе энергии-импульса», который мы предпочитаем называть 4-вектором «энтальпии-импульса», согласно нашему определению (2).

Рассмотрим систему в цилиндрическом контейнере, коаксиальном с направлением движения; пусть система движется со скоростью v относительно наблюдателя. Если давление внутри системы равно P, то задняя стенка контейнера совершает работу над системой со скоростью PAv, где через A обозначена площадь стенки. В свою очередь система совершает работу на передней стенке с той же скоростью. Следовательно, энергия протекает через систему вперед, возвращаясь обратно через боковые стенки. Этот поток энергии вперед через систему и обратный поток через стенки увеличивает импульс системы и уменьшает импульс стенок.

Величина импульса, переносимого этим потоком энергии, может быть подсчитана на основе простого мысленного эксперимента, который вместе с тем довольно драматическим образом обнаруживает реальность такого потока. Допустим, что две торцовые стенки *одновременно в собственной системе цилиндра быстро убираются*. Может быть, лучше всего представлять себе дело так, что стенки, как задвижки, убираются вверх или вниз; в итоге мы приходим к «освобожденной» системе. В собственной системе отсчета рассматриваемая термодинамическая система будет бурно расширяться, симметрично вперед и назад относительно направления движения. Однако *центр инерции (масс) системы не изменит своего положения относительно центра инерции стенок*. На весь этот процесс представляется движущемуся наблюдателю совсем иначе. Он обнаружит, что задняя стенка удаляется раньше, а передняя стенка позже, причем время запаздывания равно

$$\Delta t = \gamma\,[\Delta t^{(0)} + (vL^{(0)}/c^2)] = \gamma vL^{(0)}/c^2,$$

где через $L^{(0)}$ обозначена длина цилиндра в собственной системе отсчета. Этот наблюдатель поэтому установит, что стенки сообщают импульс силы $-PA\Delta t = -\gamma PV^{(0)}v/c^2$ системе. Тем не менее центры инерции стенок и системы, как и раньше, совпадают! Это может быть только в том случае, если система в начальный момент обладает некоторым избытком импульса (тогда как у стенок есть некоторая нехватка импульса), который в точности компенсируется тем импульсом, который передается в течение времени Δt. Этот избыток импульса в системе как раз равен

$$\Delta p = \gamma PV^{(0)}/c^2.$$

Разумеется, этот избыток импульса в точности и есть импульс потока энергии, о котором только что шла речь; сейчас мы смогли уже найти его значение.

Движущийся наблюдатель может теперь написать выражение для импульса системы

$$p = mv + \Delta p = \gamma m_0 v + \Delta p = \gamma\,(E^{(0)}/c^2)\,v + \gamma\,(PV^{(0)}/c^2) = \gamma\,(E^{(0)} + PV^{(0)})\,v/c^2.$$

Мы видим, что это в точности тот самый импульс, который следует из преобразования 4-вектора, определенного согласно (2), так что изложенная аргументация может рассматриваться как элементарный подход к введению 4-вектора (2). Из этого подхода виден смысл члена $PV^{(0)}$, который обязан своим появлением потоку энергии, возникающему как результат действия стенок.

Углубляясь в проблему, Киббл подчеркивает, что возникновение члена $PV^{(0)}$ связано с тем, что события, одновременные в собственной системе отсчета, оказываются уже не одновременными в движущейся системе. Эффект есть следствие «относительности одновременности», как это особенно ясно для случая фотонного газа.

Возьмем два фотона, движущихся в противоположных направлениях. В собственной системе они отражаются от передней и задней стенок одновременно. С точки зрения наблюдателя из движущейся системы отсчета два эти отражения отнюдь не одновременны; они различаются на промежуток времени $\Delta t = \gamma vL^{(0)}/c^2$. В течение этого интервала времени оба фотона движутся в направлении «вперед». Избыток импульса Δp, наблюдаемый из движущейся системы отсчета, как раз равен импульсу этих фотонов. Очень просто и очень поучительно вновь вывести [8] полный закон преобразования для 4-вектора $\mathscr{H}$ в этом случае, когда все эффекты видны совершенно отчетливо.

Наконец, мы отметим еще одно релятивистское следствие вида 4-вектора $\mathscr{H}$. Подсчитаем *механическую работу*, совершаемую над системой, причем *мы будем пользоваться термином работы только в ограниченном смысле, используемом классической механикой*. В собственной системе работа равна $-PdV^{(0)}$. Чтобы подсчитать работу в движущейся системе, прежде всего запишем энергию в движущейся системе, а именно

$$E + PV = \gamma\,(E^{(0)} + PV^{(0)}), \tag{3}$$

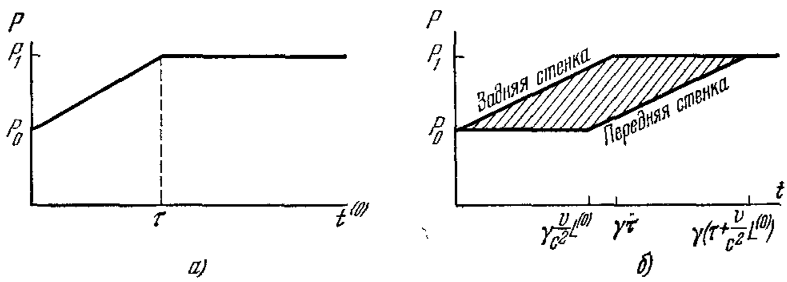
или

$$E = \gamma E^{(0)} + \gamma\,(v^2/c^2)\,PV^{(0)},$$

откуда

$$\text{đ}W = dE = \gamma\, dE^{(0)} + \gamma\, (v^2/c^2)\, P\, dV^{(0)} + \gamma^2\, (v^2/c^2)\, V^{(0)}\, dP =$$
$$= \gamma^{-1} P\, dV^{(0)} + \gamma\, (v^2/c^2)\, V^{(0)}\, dP, \quad \text{đ}W = -P\, dV + \gamma^2\, (v^2/c^2)\, V\, dP. \quad (4)$$

Следует подчеркнуть, что здесь рассматривается чисто механический процесс, так что $\text{đ}W = dE$ и $dE^{(0)} = -P\, dV^{(0)}$. Во всяком случае, мы обнаруживаем, что механическая работа описывается как членом, содержащим dP, так и привычным членом, содержащим dV. Этот результат играет столь существенную роль во всех противоречивых утверждениях, что мы еще рез рассмотрим его на более физическом примере [8].



Давление на задней и передней торцевых стенках контейнера в зависимости от времени в собственной системе отсчета (*а*) и в системе отсчета, относительно которой контейнер движется (*б*).

Снова рассмотрим систему, заключенную в цилиндрические стенки, движущуюся со скоростью v. Пусть давление в системе до момента времени $t^{(0)} = 0$ будет равно P_0, а затем линейно возрастает (линейность не очень важна, поскольку любая другая возрастающая зависимость ведет к тем же результатам) до значения P_1 в момент времени $t^{(0)} = \tau$. Таким образом, поведение давления в собственной системе описывается графиком, приведенным на рисунке *а*). Но этот же процесс выглядит совсем по-иному в движущейся системе. Опять давление на передней и задней стенках начинает возрастать в различные моменты времени, а конечное давление также достигается в различные времена. Давления, наблюдаемые в движущейся системе, изображены на рисунке *б*). Отсюда следует, что работа, совершаемая над системой на задней стенке, вовсе не равна работе, совершаемой системой на передней стенке. Чистая передача энергии равна заштрихованной площади на рисунке *б*); отсюда сразу же очевидно, что эта дополнительная работа в точности равна второму члену в соотношении (4). Этот странный вклад в работу является прямым следствием действия стенок, и источник его появления — относительность одновременности.

Мы напомнили релятивистские основы, необходимые для рассмотрения интересующих нас проблем, и теперь мы вполне готовы, наконец, приступить к термодинамическим вопросам.

4. РЕЛЯТИВИСТСКОЕ ОБОБЩЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ

Обычная термодинамика может быть сформулирована [12] во многих эквивалентных представлениях, связанных между собой преобразованиями Лежандра. Если выбрать в качестве независимых переменных только экстенсивные переменные, соответствующей зависимой переменной будет энтропия

$$S = S\, (E^{(0)},\ V^{(0)},\ N,\ \ldots).$$

Обратно (обозначая все остальные экстенсивные параметры через одну букву N), получим

$$E^{(0)} = E^{(0)}(S,\ V^{(0)},\ N). \tag{5}$$

Если необходимо заменить объем $V^{(0)}$ его сопряженной интенсивной переменной P, то для того, чтобы сохранить все информационное содержание фундаментального соотношения (5), следует одновременно заменить переменную $E^{(0)}$ на $H^{(0)} \equiv E^{(0)} + PV^{(0)}$:

$$H^{(0)} = H^{(0)}(S,\ P,\ N). \tag{6}$$

Аналогично этому S может быть заменено на $T^{(0)}$ с соответствующей функцией — свободной энергией, играющей роль независимой переменной.

Для обобщения в релятивистскую область естественной формулировкой термодинамики, очевидно, является ее представление через энтальпию. В пользу энтальпии можно привести несколько доводов. Во-первых, все независимые переменные, входящие в соотношение (6), являются лоренцевыми инвариантами, тогда как независимые переменные, других представлений имеют либо разные, либо неизвестные законы преобразования. Во-вторых, появление величины $E + PV$ в «обобщенном 4-векторе момента-импульса» [см. (2)] прямо подсказывает, что энтальпия играет естественную роль в релятивистской термодинамике. И наконец, в-третьих, давление в качестве операционной независимой переменной — более подходящая величина, чем объем. Как можно контролировать объем? В нерелятивистской термодинамике можно было заключить систему в жесткие стенки, но само представление о твердом теле или абсолютно жестких стенках неприемлемо в рамках специальной теории относительности (абсолютно твердое тело будет передавать сигналы с бесконечной скоростью, потому что движение, сообщенное одной точке тела, незамедлительно вызовет движение всех остальных точек тела).

В релятивистской теории мы должны считать, что стенка — это вовсе не инертный добавок к системе; стенки влияют на систему достаточно нетривиальным образом. Как мы видели в предыдущей главе, именно влияние стенок обусловливает появление дополнительного потока импульса и изменяет вид 4-вектора энергии импульса. Следовательно, выбор давления в качестве предпочтительного независимого переменного и соответствующий переход к энтальпии в качестве зависимой переменной связан не только с формальным использованием преобразований Лежандра; этот выбор *связан физически* с природой теории относительности.

Теперь постараемся обобщить (6) для движущихся систем. Независимые переменные S, P и N являются лоренцевыми инвариантами. *Поэтому и зависимая переменная должна быть лоренц-инвариантной.* В собственной системе эта зависимая переменная равна просто $H = E^{(0)} + PV^{(0)}$ и представляет собой нулевую компоненту 4-вектора момента-импульса $\mathscr{H}^{(0)} = \{c^{-1}(E^{(0)} + PV^{(0)}),\ 0,\ 0,\ 0\}$. Поэтому мы можем отождествить H с инвариантной функцией полного 4-вектора $\mathscr{H} = \{c^{-1}(E + PV),\ p_x,\ p_y,\ p_z\}$ так, чтобы в собственной системе он сводился к $E^{(0)} + PV^{(0)}$. Очевидно тогда, что H следует определить как лоренц-инвариантную абсолютную величину $\mathscr{H}$:

$$H \equiv c\,|\,\mathscr{H}\,| = [(E + PV)^2 - c^2p^2]^{1/2}. \tag{7}$$

Если интерпретировать энтальпию H согласно соотношению (7), то фундаментальное соотношение (6) будет иметь одинаковый вид во всех инерциальных системах отсчета. Более того, *поскольку вся термодинамическая информация о системе заключена в фундаментальном уравнении* (6), *обобщение термодинамики в релятивистской теории в принципе* *завершено*. Остается только выяснить следствия соотношений (6) и (7) обычными процедурами, принятыми в термодинамике.

Прежде чем исследовать формальные следствия соотношений (6) и (7), следует указать на смысл этих уравнений, раскрываемый просто по интуиции. Величины S, P и N сохраняют свой обычный смысл в любой инерциальной системе; напомним также, что H интерпретируется классически как «теплосодержание» или «тепловой потенциал» *) системы, находящейся при постоянном давлении. Записывая уравнение (6) относительно переменной S в виде $S = S(H, P, N)$, мы видим, что энтропия или беспорядок зависит не столько от энергии E, но явно и от теплосодержания H. Теплосодержание отличается от энергии в двух отношениях [см. (7)]. Во-первых, в нерелятивистской термодинамике мы должны прибавить член PV; этим самым учитывается энергия резервуара, обеспечивающего давление ($E + PV$ — это эффективная энергия всей системы). Кроме того, следует изъять ту часть энергии, которая представляет собой чистую кинетическую энергию центра инерции и, естественно, не вносит никакого вклада во внутренний беспорядок. В этом и состоит смысл члена $-c^2p^2$ в выражении (7).

Теперь уже можно заняться характерными термодинамическими величинами подробнее. Интенсивные параметры определяются в точности такими же соотношениями, как и в нерелятивистской термодинамике. Это значит, что T и μ *определяются* соотношениями

$$T \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,\,N}, \tag{8}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,\,p} \tag{9}$$

Отсюда немедленно вытекает, что $T = T^{(0)}$ и $\mu = \mu^{(0)}$; *интенсивные параметры оказываются лоренц-инвариантными*.

Теперь следует признать, что определения (8) и (9) ни в коей мере не являются однозначными. Мы *могли бы* в точности также определить $(\partial H/\partial S)_{P,N}$ как γT или даже как T/γ, или, наконец, как $f(\gamma)T$, где через $f(\gamma)$ обозначена любая функция, обращающаяся в единицу при $v = 0$. *Но поступить таким образом было бы просто противоестественно*. Изюминка состоит в том, что мы можем воспользоваться обычными определениями T и μ, а эти естественные определения оказываются лоренц-инвариантными.

В противоположность этому утверждению отметим, что обратное преобразование Лежандра приводит к соотношению (которое уже *не является* определением)

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,\,N} = V^{(0)} = \gamma V.$$

Здесь уже множитель γ автоматически появляется в уравнении, и мы не вправе его по определению исключить.

Дифференциальная форма фундаментального уравнения примет тогда вид

$$dH = T\,dS + (\gamma V)\,dP + \mu\,dV,$$

а эйлерова форма этого уравнения запишется так:

$$H = TS + \mu N. \tag{10}$$

Если это необходимо, то можно перейти к другим представлениям с помощью преобразования Лежандра. Обратимся, в частности, к представлению, в котором независимыми переменными будут S, V, N; в

*) Potential for heat; в русской литературе этот термин не принят. (*Прим. перев.*)

собственной системе отсчета это будет известное энергетическое представление соотношения (5). Зависимой переменной в любой системе отсчета будет

$$H-\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S,N}P=H-\gamma VP=E^{(0)}.$$

Обратите внимание на то, что последнее уравнение следует из признания того факта, что левая часть равенства представляет собой лоренцевый инвариант, равный в собственной системе отсчета $E^{(0)}$. Таким образом, фундаментальное уравнение определяет $E^{(0)}$ или $H - \gamma VP$ как функцию S, V и N, а *вовсе не* E как функцию S, V и N. (Хотя, конечно, это утверждение отражает очевидное положение дел; действительно, если мы хотим найти фундаментальное уравнение, в котором независимыми переменными будут S, V и N, то мы будем исходить из уравнения, справедливого в собственной системе отсчета $E^{(0)} = E^{(0)}(S, V^{(0)}, N)$, и затем преобразуем каждое переменное к движущейся системе отсчета.) Все другие представления могут быть получены аналогичным образом.

Подводя итоги, можно сказать, что релятивистские уравнения могут быть получены двумя путями. Фундаментальное соотношение для энтальпии сохраняет свою нерелятивистскую форму, но энтальпия должна интерпретироваться согласно соотношению (7). Все остальные соотношения термодинамики можно получить, используя обычную технику преобразований. Или же, иначе, можно начать с любого фундаментального уравнения нерелятивистской термодинамики в собственной системе отсчета, преобразуя каждую переменную порознь к движущейся системе. Поступая таким образом, все интенсивные параметры (T, P и μ) следует считать лоренц-инвариантными, тогда как свободные энергии должны преобразовываться в соответствии с преобразованиями энтальпии.

Изложенные правила полностью исчерпывают вопрос. Их следствия и значение без труда могут быть установлены; нас же, однако, интересуют больше всего, следствия из них для количества переданного тепла.

5. КОЛИЧЕСТВО ПЕРЕДАВАЕМОГО ТЕПЛА (ПОТОК ТЕПЛА)

Вопрос о количестве переданного тепла решается совсем просто. Мы исходим из чисто механического представления о работе — как произведении силы на перемещение, т. е. как $P\,dV^{(0)}$ в собственной системе отсчета. Тогда для любого процесса работа может быть определена с помощью этих определений, взятых из механики. Поскольку, далее, энергия E является функцией состояния, изменения энергии также вполне определены. Передача тепла $đQ$ определяется следующим образом:

$$đQ = dE - đW \quad (\text{если } dN = 0). \tag{11}$$

Чтобы раскрыть смысл этого тождества, мы обращаемся снова к (3)

$$E + PV = \gamma\,(E^{(0)} + PV^{(0)}). \tag{12}$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} dE &= \gamma\,dE^{(0)} + \gamma\,(v^2/c^2)\;P\,dV^{(0)} + \gamma\,(v^2/c^2)\,V^{(0)}\,dP + (E^{(0)} + PV^{(0)})\,d\gamma = \\ &= \gamma\,(T\,dS - P\,dV^{(0)} + \mu\,dN) + \gamma\,(v^2/c^2)\,P\,dV^{(0)} + \gamma\,(v^2/c^2)\,V^0\,dP + \\ &\quad + \gamma^3\,(E^{(0)} + PV^{(0)})\,v\,(dv/c^2). \end{aligned} \tag{13}$$

Последний член из (13) можно упростить, вспомнив преобразование

$$p = \gamma\,(v^2/c^2)\,(E^{(0)} + PV^{(0)}).$$

Поэтому

$$dE = \gamma T\,dS - P\,dV + \gamma^2\,(v^2/c^2)\,V\,dP + \gamma^2\,p\,dV + \mu\,dN. \tag{14}$$

Каждый из членов суммы (14) может быть легко истолкован. Второй и третий члены представляют собой механическую работу, встречавшуюся уже нам в соотношении (4); четвертый член представляет собой дополнительное выражение, которое необходимо включить в $đW$. Он учитывает работу по ускорению центра инерции системы. Тогда из (11) вытекает уже, что

$$dQ = \gamma T\, dS = \gamma\, dQ^{(0)}. \tag{15}$$

А это как раз результат Отта! Мы подчеркиваем, что он является следствием просто определения (11) и чисто релятивистских принципов: этот результат совсем не зависит от того, как производилось обобщение термодинамики в релятивистскую область. Фактически все представление о потоке тепла довольно слабо связано с термодинамикой и может быть легко отделено от нее. Существенными для термодинамики понятиями являются изменения энтропии и их зависимость от изменения термодинамических переменных. Можно даже построить всю термодинамику, не определяя вовсе тепловой поток.

Может появиться искушение сохранить привычное соотношение $dQ = T\, dS$ и переопределить температуру в духе Отта, чтобы вышеописанное равенство осталось неизменным, а не приняло вид $dQ = \gamma T\, dS$, как это произошло в (15). Мы считаем такой подход ошибочным по причинам, которые излагались выше, а также еще и потому, что представление о тепловом потоке совсем не представляется нам фундаментальным.

6. ВТОРОЕ ОБОБЩЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ

Релятивистская термодинамика в той форме, в которой она была предложена Планком, неявно использует два независимых обобщения обычной термодинамики. Чтобы подчеркнуть различие между этими обобщениями, нам следует очень осмотрительно вводить только одно обобщение — распространение термодинамики на релятивистскую область, на движущиеся системы отсчета. Еще раз просматривая этот переход, мы обнаруживаем, что E и p входят в используемый формализм только через величину $H = [(E + PV)^2 - c^2p^2]^{1/2}$. Можно ли сформулировать теорию иначе, так, чтобы отдельные переменные, входящие под знаком радикала, рассматривались как независимые термодинамические переменные? Чтобы осуществить такую программу, мы начинаем с того, что вводим *относительную энтальпию* $\widetilde{H}$:

$$\widetilde{H} \equiv E + PV.$$

Эту относительную энтальпию следует отличать от *инвариантной энтальпии* H:

$$\widetilde{H} = (H^2 + c^2p^2)^{1/2}. \tag{16}$$

Из уравнения (16) видно, что относительная энтальпия $\widetilde{H}$ является однородной функцией первого порядка относительно переменных H и p, тогда как фундаментальное соотношение (6) гарантирует, что H представляет собой однородную функцию первого порядка относительно S и N. Отсюда можно заключить, что относительная энтальпия представляет собой однородную функцию первого порядка от переменных S, N и P:

$$\widetilde{H} = \widetilde{H}\,(S,\ P,\ N,\ p), \tag{17}$$

$$\widetilde{H}\,(\lambda S,\ P,\ \lambda N,\ \lambda p) = \lambda \widetilde{H}\,(S,\ P,\ N,\ p). \tag{18}$$

Уравнение Эйлера может быть получено стандартным способом непосредственно из соотношения (17) или (18), но более поучительно получить его двумя последовательными этапами. У нас уже есть уравнение Эйлера для H, как функция переменных S, P и N (см. (10)), так что нам просто нужно выразить $\widetilde{H}$ как функцию H и p:

$$\widetilde{H} = \widetilde{H}(H, p),$$

откуда

$$\widetilde{H} = \left(\frac{\partial \widetilde{H}}{\partial H}\right)_p H + \left(\frac{\partial \widetilde{H}}{\partial p}\right)_H p.$$

В конце концов получаем

$$\widetilde{H} = \left[T\left(\frac{\partial \widetilde{H}}{\partial H}\right)_p\right] S + \left[\mu\left(\frac{\partial \widetilde{H}}{\partial H}\right)_p\right] N + \left[\left(\frac{\partial \widetilde{H}}{\partial p}\right)_H\right] p. \tag{19}$$

Если соотношение (19) *рассматривать как фундаментальное соотношение, в новом обобщенном представлении T и μ уже не являются интенсивными параметрами, а интенсивными параметрами будут три величины, заключенные в квадратные скобки.*

Величины $(\partial \widetilde{H}/\partial H)_p$ и $(\partial \widetilde{H}/\partial p)_H$, которые выступают как интенсивные параметры, могут быть в общем случае подсчитаны из релятивистского уравнения (12). Действительно,

$$\left(\frac{\partial \widetilde{H}}{\partial H}\right)_p = \frac{H}{\widetilde{H}}, \qquad \left(\frac{\partial \widetilde{H}}{\partial p}\right)_H = \frac{pc^2}{\widetilde{H}}.$$

Эти два соотношения, связывающие интенсивные параметры с экстенсивными, являются *уравнениями состояния.* Мы обнаруживаем — как неизбежную плату за новое представление термодинамики, что по крайней мере некоторые «уравнения состояния» уже не описывают конкретные системы, а оказываются непреложными законами физики!

Уравнения состояния, выписанные выше, могут быть сделаны даже еще более наглядными, потому что из преобразований Лоренца вытекает, что $H/\widetilde{H} = \gamma^{-1}$ и что $pc^2/\widetilde{H} = V$. Следовательно, уравнение Эйлера (19) можно записать в виде

$$\widetilde{H} = [T/\gamma]\, S + [\mu/\gamma]\, N + [v]\, p. \tag{20}$$

Снова интенсивные параметры мы заключили в квадратные скобки; особенно следует указать на то, что скорость оказывается интенсивным параметром, сопряженным импульсу.

Термодинамическое содержание выражения (20) завершается дополнительным соотношением между $\widetilde{H}$ и P

$$\left(\frac{\partial \widetilde{H}}{\partial P}\right)_{S,N,p} = \left(\frac{\partial \widetilde{H}}{\partial H}\right)_p \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S,N} = \frac{V^{(0)}}{\gamma} = V.$$

Наконец, мы можем произвести преобразование Лежандра, заменив давление объемом в качестве независимого параметра. Мы провели именно такое преобразование в конце гл. 4 только для того, чтобы показать, что подходящей зависимой переменной могла служить $E^{(0)}$; в новом представлении мы находим, что подходящей зависимой переменной будет E! Для зависимой переменной имеем, конечно,

$$\widetilde{H} - \left(\frac{\partial \widetilde{H}}{\partial P}\right)_{S,N,p} = \widetilde{H} - PV = E$$

и, следовательно,

$$E = E(S, V, N, p) = [T/\gamma]\, S - [P]\, V + [\mu/\gamma]\, N + [v]\, p. \tag{21}$$

Или, наконец, для бесконечно малого квазистатического процесса

$$dE = [T/\gamma]\, dS - [P]\, dN + [\mu/\gamma]\, dN + [v]\, dp. \qquad (22)$$

Именно два эти выражения (21) и (22) заставили Планка и Эйнштейна отождествить коэффициент при S (или при dS) с температурой. (Напомним, что T, появляющаяся в (22), это на самом деле $T^{(0)}$, поскольку мы уже приняли инвариантное определение.) Естественно, что в этом случае мы возвращаемся к результату Планка (1).

Планк исходил также из тождества (22), когда отождествлял первый член $[T/\gamma]\, dS$ с потоком тепла, а член $-[P]\, dV + [v]\, dp$ — с работой. Анализ такого отождествления показывает искусственность тождества (22) и всего представления, на котором оно основано.

Почему неправильно просто положить $dS = dN = 0$ в тождестве (22) и считать полученное выражение работой? Такова обычная процедура, с помощью которой получается выражение для работы в обычной термодинамике. Она основана на представлении о том, что работа определяется передачей энергии, происходящей при постоянной энтропии (и при постоянном числе молей). Крушение этого представления отражает тот очевидный факт, что импульс p характеризует не только движение центра инерции. В полном импульсе перемешаны внутренние и внешние атрибуты; поток тепла внутрь системы, происходящий с постоянной скоростью, изменяет p. Совсем не так обстоит дело с другими экстенсивными параметрами, такими, например, как объем. В обычной термодинамике объем описывает одну из 10^{23} независимых нормальных координат системы; это — нормальная координата, инвариантная относительно пространственных перемещений. *Для систем более общего типа к объему присоединяются* также магнитные и электрические дипольные моменты, различные компоненты натяжений и другие аналогичные переменные. Каждая из таких переменных описывает пространственно инвариантную нормальную координату. Все эти координаты независимы, и энергия может быть передана любой из этих координат. Такая передача энергии и означает совершение работы. Энергия, передаваемая (когерентно) остальным нормальным координатам, увеличивает беспорядок и представляет собой тепло. Импульс не является мерой такой когерентной координаты.

Чтобы показать, как с помощью тождества (22) можно получить правильный ответ, нужно только вывести dp из $p = (E + PV)\, v/c^2$. Тогда можно непосредственно прийти к тождеству (8), но, *поступив таким образом, мы отказываемся от p как от одного из фундаментальных переменных, описывающих систему.* (Мёллер также считал, что выражение $v\, dp$ не выражает правильным образом работу. Он разделил изменение импульса на чисто механическую часть $dp_{\text{м}} = (E + PV)\, dv$ и на «тепловую» часть $dp_{\text{т}} = v d\,(E + PV)$, причем отнес совершение работы только к механической части изменения импульса. Эти процедура ведет, конечно, к результатам, совпадающим с теми, которые заключены в тождестве (14). В этой схеме тепло, работа и энтальпия (или энергия для замкнутых систем) — все они образуют времениподобные 4-вектора. Первое начало термодинамики может быть записано тогда в совершенно эквивалентных формах либо как векторный закон, либо в скалярной форме, которая соответствует тождеству (14).)

Подведем итоги. «Второе обобщение» термодинамики восторга не вызывает. Формальное совпадение тождества (22) и тождеств обычной термодинамики иллюзорно. Импульс центра инерции не является естественной термодинамической переменной. Эвристическая причина этого очевидна. Число микросостояний системы не может зависеть от состояния движения наблюдателя; энтропия зависит поэтому только от «внутренней» (в собственной системе) величины $[(E + PV)^2 - c^2p^2]^{1/2}$. Зависимость от E и p порознь — чисто формальная фикция, лишенная физического содержания. Соблазнительная прелесть такого релятивистского формализма просто обманывает и сбивает с толку.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. M. Planck, Ann. Phys. 26, 1 (1908).
2. A. Einstein, Jahrb. Radioakt. Electronik. 4, 411 (1907) (см. перевод: А. Эйнштейн, Собрание научных трудов, т. 1, М., «Наука», 1966, стр. 65).
3. H. Ott, Zs. Phys. 175, 70 (1963).
4. H. Arzelies, Nuovo Cimento **B41**, 81 (1966).
5. См. в особенности: C. Møller, Mat. Fys. Medd. Vid. Selsk. 36. 1 (1967); 36, 16 (1968); 37, 4 (1969) (см. перевод: Эйнштейновский сборник 1969—1970 гг., М., «Наука», 1970, стр. 11; Эйнштейновский сборник 1971 г., М., «Наука», 1972, стр. 114 и 163).
6. P. T. Landsberg, Proc. Phys. Soc. 89, 1007 (1966); Nature 212, 571 (1966); P. T. Landsberg, K. A. Johns, Nuovo Cimento 52, 28 (1967).
7. N. G. Van Kampen, Phys. Rev. 173, 295 (1969).
8. R. Balescu, J. Phys. Soc. Japan, Suppl. 26, 313 (1969).
9. L. A. Schmid,— A Critical Review of Thermodynamics, ed. by E. B. Stuart et al., Baltimore, Mono Book Corp., 1970.
10. C. Møller, The Theory of Relativity, Oxford, Clarendon Press, 1955.
11. T. W. Kibble, Nuovo Cimento **B41**, 72, 83. 84 (1966).
12. H. Callen, Thermodynamics, N.Y., J. Wiley, 1960.