Таким образом, имеем: $\mu_1/T_1 = \mu_2/T_2$. Но при равновесии $T_1 = T_2$, так что и $\mu_1 = \mu_2$. Мы приходим, следовательно, к результату, что при равновесии во внешнем поле, кроме постоянства температуры должно соблюдаться условие

$$\mu = \mathrm{const}, \tag{25,1}$$

т. е. химические потенциалы всех частей тела должны быть равны друг другу. При этом химический потенциал каждой части есть функция ее температуры и давления, а также параметров, определяющих внешнее поле. Если поле отсутствует, то из постоянства μ и T автоматически следует и постоянство давления.

В поле тяготения потенциальная энергия молекулы u есть функция только координат x, y, z ее центра тяжести (и не зависит от расположения атомов внутри молекулы). В этом случае изменение термодинамических величин тела сводится к добавлению к его энергии потенциальной энергии молекул в поле. В частности, химический потенциал (термодинамический потенциал, отнесенный к одной молекуле) примет вид $\mu = \mu_0 + u(x, y, z)$, где $\mu_0(P, T)$ есть химический потенциал в отсутствие поля. Таким образом, условие равновесия в поле тяготения можно написать в виде

$$\mu_0(P, T) + u(x, y, z) = \mathrm{const}. \tag{25,2}$$

В частности, в однородном поле тяжести $u = mgz$ (m — масса молекулы, g — ускорение силы тяжести, z — вертикальная координата). Дифференцируя равенство (25,2) по координате z при постоянной температуре, получим

$$v\,dP = -mg\,dz,$$

где $v = (\partial\mu_0/\partial P)_T$ — удельный объем. При небольших изменениях давления v можно считать постоянным. Вводя плотность $\rho = m/v$ и интегрируя, получим

$$P = \mathrm{const} - \rho g z,$$

т. е. обычную формулу для гидростатического давления в несжимаемой жидкости.

§ 26. Вращающиеся тела

В состоянии теплового равновесия возможно, как мы видели в § 10, лишь равномерное поступательное движение и равномерное вращение тела как целого. Равномерное поступательное движение никакого особого рассмотрения не требует, так как согласно принципу относительности Галилея оно никак не сказывается на механических, а потому и термодинамических свойствах тела, и его термодинамические величины меняются лишь в том смысле, что к энергии добавляется кинетическая энергия тела.

Рассмотрим тело, равномерно вращающееся вокруг неподвижной оси с угловой скоростью $\mathbf{\Omega}$. Пусть $E(p, q)$ есть энергия тела в неподвижной системе координат, а $E'(p, q)$ — энергия в системе координат, вращающейся вместе с телом. Как известно из механики, эти величины связаны друг с другом соотношением

$$E'(p, q) = E(p, q) - \mathbf{\Omega M}(p, q), \tag{26,1}$$

где $\mathbf{M}(p, q)$ — момент импульса тела[1]).

Таким образом, энергия $E'(p, q)$ зависит, как от параметра, от угловой скорости $\mathbf{\Omega}$, причем

$$\frac{\partial E'(p, q)}{\partial \mathbf{\Omega}} = -\mathbf{M}(p, q).$$

Усредняя это равенство по статистическому распределению и воспользовавшись формулой (11,3), получим

$$\left(\frac{\partial E'}{\partial \mathbf{\Omega}}\right)_S = -\mathbf{M}, \tag{26,2}$$

где $E' = \overline{E'(p, q)}$, $\mathbf{M} = \overline{\mathbf{M}(p, q)}$ — средние (термодинамические) энергия и момент импульса тела.

На основании этого соотношения мы можем написать дифференциал энергии вращающегося тела при заданном объеме в виде

$$dE' = T\,dS - \mathbf{M}\,d\mathbf{\Omega}. \tag{26,3}$$

Для свободной энергии $F' = E' - TS$ (во вращающейся системе координат) соответственно имеем

$$dF' = -S\,dT - \mathbf{M}\,d\mathbf{\Omega}. \tag{26,4}$$

Усредняя равенство (26,1), получим

$$E' = E - \mathbf{M\Omega}. \tag{26,5}$$

Дифференцируя это равенство и подставляя (26,3), получим дифференциал энергии в неподвижной системе координат

$$dE = T\,dS + \mathbf{\Omega}\,d\mathbf{M}. \tag{26,6}$$

Для свободной энергии $F = E - TS$ соответственно имеем

$$dF = -S\,dT + \mathbf{\Omega}\,d\mathbf{M}. \tag{26,7}$$

Таким образом, в этих соотношениях независимой переменной

[1]) См. I, § 39. Хотя произведенный там вывод формулы (39,13) основан на классической механике, но в квантовой теории в точности те же соотношения справедливы для операторов соответствующих величин. Поэтому все выводимые ниже термодинамические соотношения не зависят от того, какой механикой описывается движение частиц тела.

является не угловая скорость, а момент импульса, причем

$$\mathbf{\Omega} = \left(\frac{\partial E}{\partial \mathbf{M}}\right)_S = \left(\frac{\partial F}{\partial \mathbf{M}}\right)_T. \tag{26,8}$$

Как известно из механики, равномерное вращение в известном смысле эквивалентно появлению двух силовых полей: поля центробежных сил и поля кориолисовых сил. Центробежные силы пропорциональны размерам тела (они содержат расстояние до оси вращения); силы же Кориолиса от размеров тела не зависят вовсе. Благодаря этому обстоятельству влияние последних на термодинамические свойства вращающегося макроскопического тела совершенно ничтожно по сравнению с влиянием первых, и ими обычно можно полностью пренебречь [1]). Поэтому условие теплового равновесия вращающегося тела получится просто подстановкой в (25,2) в качестве $u(x, y, z)$ центробежной энергии частиц:

$$\mu_0(P, T) - \frac{m\Omega^2 r^2}{2} = \text{const}, \tag{26,9}$$

где μ_0 — химический потенциал покоящегося тела, m — масса молекулы, r — расстояние до оси вращения. По той же причине полную энергию вращающегося тела E можно написать в виде суммы его внутренней энергии (которую мы обозначим здесь посредством $E_{\text{вн}}$) и кинетической энергии вращения:

$$E = E_{\text{вн}} + \frac{M^2}{2I}, \tag{26,10}$$

где I — момент инерции тела относительно оси вращения. Надо иметь в виду, что вращение, вообще говоря, меняет распределение масс в теле, поэтому момент инерции и внутренняя энергия тела сами, вообще говоря, зависят от Ω (или от M). Лишь при достаточно медленном вращении эти величины можно считать постоянными, не зависящими от Ω.

Рассмотрим изолированное равномерно вращающееся твердое тело с заданным распределением масс в нем. Поскольку энтропия тела есть функция его внутренней энергии, то в данном случае

$$S = S\left(E - \frac{M^2}{2I}\right).$$

Вследствие замкнутости тела его полная энергия и момент вращения сохраняются, а энтропия должна иметь максимальное значение, возможное при данных M и E. Поэтому мы приходим к выводу, что равновесное вращение тела происходит вокруг оси, относительно которой момент инерции имеет наибольшее возмож-

---

[1]) Можно показать, что в классической статистике кориолисовы силы вообще не влияют на статистические свойства тела — см. § 34.

ное значение. Тем самым автоматически подразумевается, что ось вращения во всяком случае является осью инерции тела. Последнее обстоятельство, впрочем, заранее очевидно: если тело вращается вокруг оси, не являющейся осью инерции, то, как известно из механики, ось вращения сама будет смещаться (прецессировать) в пространстве, т. е. вращение будет неравномерным, а потому и неравновесным.

§ 27. Термодинамические соотношения в релятивистской области

Релятивистская механика приводит к ряду изменений в обычных термодинамических соотношениях. Мы рассмотрим здесь те из этих изменений, которые представляют наибольший интерес.

Если микроскопическое движение частиц, составляющих тело, становится релятивистским, то общие термодинамические соотношения не изменяются, но возникает важное неравенство между давлением и энергией тела

$$P<\frac{E}{3V}, \tag{27,1}$$

где E — энергия тела, включающая в себя энергию покоя входящих в его состав частиц[1]).

Принципиальный интерес представляют изменения, вносимые общей теорией относительности в условиях теплового равновесия при учете создаваемого самим телом гравитационного поля. Рассмотрим неподвижное макроскопическое тело; его гравитационное поле будет, разумеется, постоянным. В постоянном гравитационном поле надо отличать сохраняющуюся энергию E_0 какой-либо малой части тела от энергии E, измеренной наблюдателем, находящимся в данном месте; эти две величины связаны друг с другом соотношением

$$E_0=E\sqrt{g_{00}},$$

где g_{00} — временная компонента метрического тензора (см. II, § 88; формула (88,9) с $v=0$, $mc^2=E$). Но по самому смыслу приведенного в § 9 доказательства постоянства температуры вдоль находящегося в равновесии тела ясно, что должна быть постоянна величина, получающаяся дифференцированием энтропии по сохраняющейся энергии E_0. Температура же T, измеренная наблюдателем, находящимся в данной точке пространства, получается дифференцированием энтропии по энергии E и, следовательно, будет различна в разных точках тела.

---

[1]) См. II, § 35. Напомним, однако, что общего доказательства этого неравенства, пригодного для всех существующих в природе (не только электромагнитных) типов взаимодействия между частицами, в настоящее время не существует.