или

$$\boxed{\Delta S + \Delta S' \geqslant 0,} \tag{20}$$

где

$$\Delta S \equiv S(\bar{E}_f) - S(\bar{E}_i)$$

и

$$\Delta S' \equiv S'(\bar{E}'_f) - S'(\bar{E}'_i)$$

означают разность энтропий систем A и A' соответственно.

В процессе обмена энергией *полная* энергия, разумеется, сохраняется. В соответствии с (3.49) и (3.50) мы можем написать, что

$$\boxed{Q + Q' = 0,} \tag{21}$$

где Q и Q' означают тепло, поглощенное системами A и A' соответственно. Соотношения (20) и (21) устанавливают условия, которым должен удовлетворять любой процесс теплового взаимодействия.

Наше рассмотрение показывает, что при этом взаимодействии могут иметь место два случая:

1. Начальные энергии обеих систем таковы, что $\beta_i = \beta'_i$, где $\beta_i \equiv \beta(\bar{E}_i)$ и $\beta'_i \equiv \beta(\bar{E}'_i)$. Две такие системы уже находятся в наиболее вероятном состоянии, т. е. их полная энтропия максимальна. Поэтому системы и дальше останутся в равновесии и обмена энергией между ними не происходит.

2. В более общем случае начальные энергии систем таковы, что $\beta_i \neq \beta'_i$. Обе системы находятся в мало вероятной ситуации, когда их полная энтропия не достигла максимума. Ситуация будет меняться по мере того как энергия (в форме тепла) переходит от одной системы к другой. Конечное состояние равновесия будет достигнуто при максимальном значении энтропии и $\beta_f = \beta'_f$.

4.3. Температура

В предыдущем пункте мы отметили, что параметр β [или, эквивалентно, параметр $T = (k\beta)^{-1}$] обладает следующими двумя свойствами:

1. Если две разделенные системы, находящиеся в равновесии, имеют *одно и то же* значение параметра β, то после установления теплового контакта равновесие сохранится и переноса тепла от одной системы к другой не будет.

2. Если параметры β обеих систем *различны*, то после установления теплового контакта равновесие не сохранится и начнется перенос тепла.

Эти два утверждения дадут нам возможность сделать очень важные выводы. В частности, с их помощью мы придем к точной количественной формулировке тех качественных рассуждений, которые были сделаны в п. 1.5.

Представим себе, например, три разделенные и находящиеся в равновесии системы A, B и C. Предположим, что когда система C приводится в тепловой контакт с A или с B, никакого переноса тепла не происходит. Тогда мы знаем, что $\beta_C=\beta_A$ и $\beta_C=\beta_B$ (где β_A, β_B и β_C означают параметры β систем A, B и C соответственно). Из этих двух равенств следует, что $\beta_A=\beta_B$, т. е. что переноса тепла не будет и при наличии теплового контакта у систем A и B. Таким образом, мы приходим к общему выводу:

Если две системы находятся в тепловом равновесии с третьей системой, то они должны быть в тепловом равновесии и друг с другом.	(22)

Утверждение (22) называется *нулевым законом термодинамики*. Этот закон делает возможным применение пробных тел (называемых *термометрами*) для решения вопроса, будут ли обмениваться теплом любые две системы, приведенные в тепловой контакт друг с другом. Таким термометром может быть любая макроскопическая система, обладающая следующими двумя особенностями:

1. Среди многих макроскопических параметров, характеризующих систему M, выберем один (назовем его θ), который заметно меняется в зависимости от количества тепла, полученного или отданного M в процессе теплового взаимодействия. Все остальные параметры будем держать фиксированными. Меняющийся параметр θ называется *термометрическим параметром* системы M.

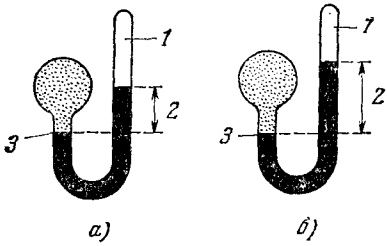

Рис. 4.4. Газовые термометры: *а*) постоянного объема (*1* — вакуум, *2* — измеряемая разность уровней, *3* — уровень ртути всегда приводится к этой высоте) и *б*) постоянного давления (*1* — вакуум, *2* — разность уровней поддерживается постоянной, *3* — измеряемый уровень ртути).

2. Система M должна быть значительно меньше (т. е. обладать много меньшим числом степеней свободы) системы, которую мы собираемся исследовать. Это условие необходимо для сведения к минимуму обмена энергий во время измерений. Такой обмен является возмущением, изменяющим состояние изучаемой системы.

Примеры термометров. Существует много систем, которые могли бы служить термометрами. Мы рассмотрим только несколько таких наиболее часто применяемых систем.

I. Жидкость, например, ртуть или спирт, заключенная в стеклянную трубку небольшого диаметра. Это хорошо знакомый тип термометра, он был описан в п. 1.5. В этом случае термометрическим параметром θ является высота жидкости в трубке.

II. Газ, заключенный в сосуд, объем которого постоянен. Такая система является *газовым термометром постоянного объема*; термометрическим параметром θ здесь является давление газа (см. рис. 4.4, *а*).

III. Газ, заключенный в сосуд, в котором поддерживается постоянное давление. Это так называемый *газовый термометр постоянного давления*. Его термометрическим параметром θ является объем, занятый газом (см. рис. 4.4, *б*).

IV. Электрический проводник (например, платиновая проволока, находящаяся при постоянном давлении), по которому течет слабый ток. Здесь мы имеем дело с *термометром сопротивления*, термометрическим параметром θ которого является электрическое сопротивление проводника.

V. Некоторое количество парамагнитного вещества при постоянном давлении. Здесь параметром θ является магнитная восприимчивость образца (т. е. отношение его среднего магнитного момента в единице объема к приложенному магнитному полю). Для определения этой величины можно, например, измерить самоиндукцию обмотки, намотанной на образец.

Применение термометра происходит следующим образом. Он последовательно приводится в тепловой контакт с измеряемыми системами, например, с системами A и B, и остается в контакте до установления теплового равновесия.

1. Предположим, что для обеих систем термометрический параметр термометра θ (например, длина столбика жидкости в ртутном термометре) имеет одинаковое значение. Это значит, что термометр M, находящийся в равновесии с A, будет в равновесии и с B. Из нулевого закона следует, что A и B останутся в равновесии, если их привести в тепловой контакт друг с другом.

2. Допустим, что значение термометрического параметра θ различно для обеих систем. Тогда мы можем сказать, что системы A и B, приведенные в тепловой контакт, не будут в состоянии равновесия. Чтобы показать это, допустим, что они *будут* в равновесии. Но тогда согласно нулевому закону термометр M, достигший равновесия с A, должен оказаться в равновесии и с B. Но при этом термический параметр θ не должен измениться после того как M придет в контакт с B, что противоречит начальным условиям *).

Рассмотрим *некоторый* термометр M с *каким-то* термическим параметром θ. Значение параметра θ, которое показывает термометр, находящийся в тепловом равновесии с системой A, называется *температурой системы A, измеренной с помощью данного термометрического параметра θ данного термометра M*. Из такого определения следует, что температурой может быть длина, давление, сопротивление и другие величины. Заметим, что даже если два различных термометра имеют термические параметры одного типа, они не дадут одного и того же значения температуры данного тела **).

---

*) Все описанные измерения могли бы выполняться и с другим термометром M', имеющим термометрический параметр θ'. При этом существовало бы однозначное соответствие между любым значением θ и соответствующим ему значением θ'. В исключительных случаях термометр M мог бы оказаться многозначным, так что данному значению θ соответствовало бы более чем одно-единственное значение θ' другого термометра M'. Такие, отличающиеся неоднозначностью показаний, термометры применяются редко, и мы не будем их рассматривать (см. задачу 4.1).

**) Например, оба термометра могут представлять собой стеклянные трубки с жидкостью, так что в обоих случаях термометрическим параметром является длина столбика жидкости. Но в одной трубке такой жидкостью может быть, например, ртуть, в другой — спирт.

Далее, если температура тела C, измеренная одним термометром, оказалась равной среднему значению температур двух тел, A и B, то это утверждение не обязательно останется справедливым при использовании какого-нибудь другого термометра. Тем не менее, из нашего обсуждения следует, что определенное нами понятие о температуре допускает следующее утверждение:

Две системы, между которыми осуществлен тепловой контакт, остаются в равновесии тогда и только тогда, когда их температуры, измеренные с помощью одного и того же термометра, одинаковы.	(23)

Введенное здесь понятие о температуре широко применяется и оказывается весьма полезным. Оно имеет, однако, один недостаток, заключающийся в том, что температура, приписываемая телу, зависит от свойств пробного тела, которое используется в качестве термометра. С другой стороны, было бы весьма удобно использовать свойства параметра β для определения температуры. Действительно, предположим, что мы располагаем термометром M, для которого известна связь между параметром β и термометрическим параметром θ. Если этот термометр находится в тепловом контакте с некоторой системой A, то мы знаем, что в состоянии равновесия $\beta=\beta_A$. Таким образом, наш термометр будет измерять [как это следует из (9)] фундаментальное свойство системы A, а именно, величину β, характеризующую частную производную логарифма числа состояний по энергии. Предположим далее, что мы имеем другой термометр, M', для которого также установлено соответствие между параметром β' и его термометрическим параметром θ'. Приведем этот термометр в тепловой контакт с A. Мы знаем, что в равновесии $\beta'=\beta_A$, а значит, $\beta'=\beta$, и мы приходим к следующему выводу:

Если в качестве термометрического параметра используется параметр β, то *любой* термометр, измеряющий температуру данной системы, покажет *одну и ту же* температуру. Эта температура является мерой фундаментального свойства системы: числа доступных состояний.	(24)

Параметр β является поэтому особенно важным температурным параметром. В этом причина названия *абсолютная температура*, используемого для величины $T\equiv(k\beta)^{-1}$, определяемой через β. Мы отложим до главы 5 рассмотрение следующих вопросов: 1) практические способы нахождения численных значений β и T по соответ-

ствующим измерениям и 2) международные соглашения о выборе численного значения величины k.

Свойства абсолютной температуры. Согласно (9) абсолютная температура определяется следующим равенством:

$$\frac{1}{kT} \equiv \beta \equiv \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}. \tag{25}$$

Мы знаем [см. (3.37)], что для всех обычных систем $\Omega(E)$ является крайне быстро возрастающей функцией энергии E. Поэтому из (25) следует, что для обычных систем

$$\beta > 0, \quad \text{или} \quad T > 0. \tag{26}$$

Другими словами,

Абсолютная температура любой обычной системы положительна *).	(27)

Мы можем теперь оценить порядок величины абсолютной температуры системы. Формула (3.38) дает нам приближенную зависимость $\Omega(E)$ от энергии:

$$\Omega(E) \propto (E - E_0)^f. \tag{28}$$

Здесь f — число степеней свободы рассматриваемой системы, E — энергия системы, E_0 — энергия ее основного состояния. Логарифмируя, имеем

$$\ln \Omega \sim f \ln (E - E_0) + \text{const},$$

откуда

$$\beta = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \sim \frac{f}{E - E_0}. \tag{29}$$

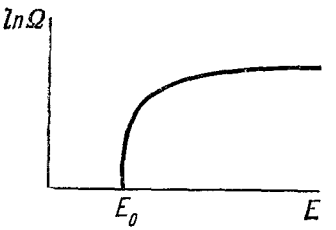

Рис. 4.5. Характер зависимости $\ln \Omega$ от энергии E. Наклон кривой дает абсолютный температурный параметр β.

Чтобы получить величину T, в этой формуле нужно положить $E = \bar{E}$ — средней энергии системы. Мы получаем, что для обычных систем

$$kT = \frac{1}{\beta} \sim \frac{\bar{E} - E_0}{f}. \tag{30}$$

Другими словами,

Если обычная система имеет абсолютную температуру T, то величина kT имеет порядок средней энергии (отсчитанной от энергии основного состояния), приходящейся на одну степень свободы системы.	(31)

*) Как уже было замечено в связи с формулой (3.38), выражение «любая обычная система» имеет в виду исключить специальные случаи, когда мы игнорируем кинетическую энергию частиц и когда магнитная энергия, обусловленная их спинами, достаточно велика.

Условие равновесия (8) между двумя системами, находящимися в тепловом контакте, требует, чтобы их абсолютные температуры были равны. Из (31) следует, что это условие, грубо говоря, эквивалентно утверждению, что полная энергия взаимодействующих систем распределяется между ними таким образом, чтобы в обеих системах средняя энергия, приходящаяся на одну степень свободы, была одна и та же. Последнее утверждение совпадает в тем, которое мы уже использовали в наших качественных рассуждениях в п. 1.5.

Как меняются параметры β, или T, с изменением энергии системы? Величина β измеряет наклон кривой $\ln \Omega(E)$ относительно оси E. В подписи к рис. 4.3 мы уже обращали внимание на то, что эта кривая обращена выпуклостью вверх, так как только при этом будет выполнено физическое условие, заключающееся в том, что две системы, приведенные в тепловой контакт, имеют одно-единственное состояние максимальной вероятности. Отсюда следует, что величина $\partial\beta/\partial E$ монотонно уменьшается, и следовательно, для *любых* систем

$$\frac{\partial \beta}{\partial E} < 0. \tag{32}$$

В случае обычных систем этот результат следует также непосредственно из формулы (28), дифференцирование которой (29) дает

$$\frac{\partial \beta}{\partial E} \sim -\frac{f}{(E-E_0)^2} < 0. \tag{33}$$

Мы показали, что β уменьшается с ростом E. Но, по определению, $T \equiv (k\beta^{-1})$ и, следовательно, абсолютная температура растет, если β уменьшается. Таким образом, из (32) следует, что

Абсолютная температура любой системы есть возрастающая функция ее энергии	(34)

В математической форме

$$\frac{\partial T}{\partial E} = \frac{\partial}{\partial E}\left(\frac{1}{k\beta}\right) = -\frac{1}{k\beta^2}\frac{\partial \beta}{\partial E}.$$

Имея в виду (32), мы получаем

$$\frac{\partial T}{\partial E} > 0. \tag{35}$$

Последнее неравенство позволяет нам установить общее соотношение между абсолютной температурой и направлением потока тепла. Рассмотрим две раздельные системы, A и A', которые вначале находились в равновесии при температурах T_i и T_i'. Затем между системами был создан тепловой контакт, после чего одна из систем стала поглощать, а другая — отдавать тепло. Этот процесс продолжался до достижения равновесия, которому отвечает температура T_f. Предположим, что система A поглощала тепло и, следовательно,

увеличивала свою энергию, тогда, как следует из (34), $T_f > T_i$. Соответственно система A' отдавала тепло и теряла энергию, и из (34) следует, что $T_f < T_i'$. Поэтому начальная и конечная температуры связаны неравенствами

$$T_i < T_f < T_i'.$$

Это значит, что начальная абсолютная температура T_i системы A, которая поглощала тепло, меньше начальной абсолютной температуры T_i' системы A', отдававшей тепло. Мы приходим к следующему выводу:

Если любые две обычные системы находятся в тепловом контакте, то система с бо́льшей абсолютной температурой отдает тепло, а система с меньшей абсолютной температурой *) его поглощает.	(36)

Мы определим словом *горячая* систему, отдающую тепло, и словом *холодная* — систему, поглощающую тепло. Поэтому (36) эквивалентно утверждению, что *горячая система имеет более высокую абсолютную температуру, чем холодная.*

4.4. Перенос небольшого количества тепла

В предыдущем пункте мы закончили общее рассмотрение теплового взаимодействия между макроскопическими системами. Теперь мы перейдем к обсуждению нескольких простых случаев, имеющих важное значение.

Допустим, что система A, находящаяся в тепловом контакте с другой системой, поглощает небольшое количество тепла, удовлетворяющее неравенству

$$|Q| \ll \bar{E} - E_0. \tag{37}$$

Это означает, что результирующее изменение средней энергии $\Delta\bar{E} = Q$ системы A невелико по сравнению с превышением средней энергии $\bar{E}$ над энергией основного состояния системы. При этом абсолютная температура системы T изменится весьма незначительно. Действительно, полагая $E = \bar{E}$, мы получаем из (29) и (33) следующие оценки:

$$\Delta\beta = \frac{\partial\beta}{\partial\bar{E}} Q \sim -\frac{f}{(\bar{E} - E_0)^2} Q \sim -\frac{\beta}{\bar{E} - E_0} Q.$$

Теперь из (37) следует

$$|\Delta\beta| = \left|\frac{\partial\beta}{\partial\bar{E}} Q\right| \ll \beta. \tag{38}$$

*) В особом случае системы спинов это утверждение нуждается в пояснении, так как $T \to \pm\infty$, если $\beta \to 0$. (См. задачу 4.30.)