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.)

Так как $T=(k\beta)^{-1}$, или $\ln T=-\ln\beta-\ln k$, то $\Delta T/T=-\Delta\beta/\beta$, таким образом, (38) эквивалентно неравенству

$$|\Delta T|\ll T. \tag{39}$$

Мы должны сказать, что тепло Q, поглощенное системой, *мало́*, если выполняется неравенство (38), т. е. если при поглощении тепла абсолютная температура системы существенно не изменяется. Предположим, что система A поглощает малое количество тепла. Тогда с подавляющей вероятностью начальные и конечные энергии системы равны соответственно средним значениям, $\bar{E}$ и $\bar{E}+Q$. При поглощении этого тепла изменится также число доступных состояний $\Omega(E)$ системы A. С помощью разложения в ряд Тейлора мы находим

$$\ln\Omega(\bar{E}+Q)-\ln\Omega(\bar{E})=$$
$$=\left(\frac{\partial\ln\Omega}{\partial E}\right)Q+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\ln\Omega}{\partial E^2}\right)Q^2+\ldots=\beta Q+\frac{1}{2}\frac{\partial\beta}{\partial E}Q^2+\ldots$$

Мы предполагаем, что количество поглощенного тепла Q мало́. Поэтому абсолютная температура системы A остается почти неизменной и в соответствии с (38) можно пренебречь членом, содержащим $\partial\beta/\partial E$. Таким образом, изменение величины $\ln\Omega(E)$ будет равно

$$\Delta(\ln\Omega)=\frac{\partial(\ln\Omega)}{\partial E}Q=\beta Q, \tag{40}$$

и мы приходим к следующему выводу: если система, находящаяся при абсолютной температуре $T=(k\beta)^{-1}$, поглощает количество тепла Q, ее энтропия $S=k\ln\Omega$ меняется на малую величину ΔS, равную

$$\boxed{\Delta S=\frac{Q}{T},\quad \text{если } Q \text{ мало́.}} \tag{41}$$

Следует подчеркнуть, что даже если количество тепла Q велико по абсолютной величине, оно может оставаться относительно малым в смысле неравенства (37) или (39), так что выражение (41) будет еще справедливо. Если количество поглощенного тепла действительно бесконечно малая величина, мы можем обозначить ее $đQ$, и тогда бесконечно малое изменение энтропии будет равно

$$\boxed{dS=\frac{đQ}{T}.} \tag{42}$$

Заметим, что величина $đQ$ является просто бесконечно малой, тогда как величина dS представляет собой дифференциал, т. е. бесконечно малую *разность* энтропий системы A в ее конечном и начальном состояниях.

Если осуществить тепловой контакт между системой A и любой системой B, которая существенно меньше A, то количество тепла, поглощенное системой A, всегда будет очень мало́ в смысле, определяемом неравенствами (37) или (39). Действительно, даже самое большое количество тепла Q, которое система A сможет взять у B, будет порядка полной энергии системы B (за вычетом энергии основного состояния). Но даже эта энергия много меньше разности $\bar{E} - E_0$ для самой системы A. Мы говорим, что система A действует как *тепловой резервуар* (или *тепловая баня*) по отношению к другим системам, если она достаточно велика для того, чтобы тепловое взаимодействие с другими системами практически не изменило ее температуры. И в этом случае равенство (41), связывающее изменение энтропии ΔS теплового резервуара с поглощенным теплом Q, остается справедливым.

4.5. Система в контакте с тепловым резервуаром

Большинство встречающихся на практике систем не изолированы. Они могут обмениваться теплом со своим окружением. Если такая система мала по сравнению с окружающей ее средой, она может рассматриваться как система, находящаяся в тепловом контакте с тепловым резервуаром, каким является все окружение этой системы. (Например, любой предмет в комнате, скажем, стол, находится в тепловом контакте с резервуаром тепла, состоящим из комнаты с ее полом, потолком, мебелью, воздухом и т. п.) В этом разделе мы будем иметь дело с относительно малой системой A в контакте с тепловым резервуаром A'. Нас будет интересовать следующий вопрос: какова вероятность P_r того, что в состоянии равновесия мы обнаружим систему A в состоянии r, обладающем энергией E_r?

Этот вопрос имеет весьма общий характер и ответ на него чрезвычайно важен. Заметим, что в нашем рассуждении системой A может быть любая система, число степеней свободы которой гораздо меньше, чем у теплового резервуара A'. Системой A может быть любая относительно малая *макроскопическая* система (например, если кусок меди погружен в озеро, последнее является тепловым резервуаром). С другой стороны, системой A может быть и любая *микроскопическая* система, если только она может быть идентифицирована *). (Например, если атом помещен в определенном месте решетки твердого тела, то последнее будет являться тепловым резервуаром.)

Чтобы подсчитать число состояний теплового резервуара A', мы опять разделим шкалу энергии на небольшие фиксированные интервалы δE и обозначим через $\Omega'(E')$ число доступных состояний системы A', когда ее энергия равна E' (т. е. лежит в интервале от E' до $E'+\delta E$). (Мы предполагаем, что интервал δE гораздо меньше

*) Последнее замечание существенно, так как при квантовомеханическом описании не всегда возможно отождествить данную частицу среди других не отличимых от нее частиц.