

Это условие выполнено, если выполнено условие (8), т. е. если

$$T = T'. \quad (16)$$

Наше рассуждение показывает, что в состоянии равновесия энергия E системы A принимает такое значение, чтобы энтропия составной изолированной системы A^* стала максимальной. В этом случае система A^* будет распределена по наибольшему числу возможных состояний, т. е. она будет находиться в наиболее хаотическом макросостоянии.

4.2. Приближение к тепловому равновесию

Мы видели, что вероятность $P(E)$ имеет исключительно острый максимум при энергии $E = \bar{E}$. Поэтому, если A и A' находятся в тепловом контакте, в состоянии равновесия система A почти всегда имеет энергию, весьма близкую к \bar{E} , в то время как энергия системы A' предельно близка к $\bar{E}' = E^* - \bar{E}$. В исключительно хорошем приближении средние энергии этих систем также равны указанным величинам, т. е.

$$\bar{E} = \bar{E} \quad \text{и} \quad \bar{E}' = \bar{E}'. \quad (17)$$

Теперь рассмотрим ситуацию, когда сначала системы A и A' изолированы друг от друга и находятся в равновесии, а их средние энергии равны \bar{E}_i и \bar{E}'_i соответственно. Затем между этими системами создается тепловой контакт и они приобретают возможность обмениваться энергией. В начале действия контакта ситуация является крайне мало вероятной, если только энергии обеих систем случайно не оказались очень близкими к \bar{E} и \bar{E}' . В согласии с постулатом (3.18), системы начнут обмениваться энергией, и обмен будет происходить до тех пор, пока они не достигнут равновесного состояния, рассмотренного в предыдущих параграфах. В равновесии конечные значения энергий будут равны согласно (17)

$$\bar{E}_f = \bar{E} \quad \text{и} \quad \bar{E}'_f = \bar{E}', \quad (18)$$

так что вероятность $P(E)$ достигнет максимума. При этом параметры β обеих систем сравняются:

$$\beta_f = \beta'_f, \quad (19)$$

где $\beta_f = \beta(\bar{E}_f)$ и $\beta'_f = \beta(\bar{E}'_f)$.

Из формулы (6) и определения (14) следует, что заключение о том, что системы обмениваются энергией до тех пор, пока вероятность $P(E)$ не станет максимальной, эквивалентно утверждению, что обмен энергии происходит до тех пор, пока полная энтропия системы не станет максимальной. Поэтому конечная энтропия не может быть меньше начальной, т. е.

$$S(\bar{E}_f) + S'(\bar{E}'_f) \geq S(\bar{E}_i) + S'(\bar{E}'_i),$$

или

$$\Delta S + \Delta S' \geq 0,$$

(20)

где

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

и

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

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

$$Q + Q' = 0,$$

(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 $\beta_i = \beta(\bar{E}_i)$ и $\beta'_i = \beta(\bar{E}'_i)$. 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 перенос 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.