той стороны, задачи о равновесных состояниях требуют всего лишь применения простого постулата (19) о равной априорной вероятности.

Замечания о применимости соображений о равновесии. Необходимо указать, что идеализированное понятие о равновесии на практике имеет относительный характер. Чтобы судить о наступлении равновесия, важно сравнить время релаксации τ_r (характеристическое время, которое необходимо системе, первоначально находившейся в неравновесном состоянии, чтобы достичь равновесия) и время τ_e, представляющее интерес в данной практической ситуации.

Допустим, что когда мы внезапно отодвинем поршень (рис. 3.4), газу потребуется около 10^{-3} *сек*, чтобы равномерно распределиться по всему объему сосуда. Это значит, что $\tau_r \sim 10^{-3}$ *сек*. Теперь предположим, что мы передвигаем поршень чрезвычайно медленно, как показано на рис. 3.5, скажем, с такой скоростью, что полное перемещение поршня происходит за $\tau_e \sim 100$ *сек*. Строго говоря, все это время газ не будет в равновесии, так как его объем меняется. Но поскольку $\tau_e \gg \tau_r$, то в каждый данный момент молекулы имеют достаточно времени, чтобы равномерно распределиться по всему доступному им в данный момент объему. Поэтому, несмотря на непрерывное перемещение поршня, практически газ в течение всего времени перемещения находится в состоянии равновесия.

В качестве обратного примера, когда $\tau_e \ll \tau_r$, рассмотрим кусок медленно ржавеющего железа. Допустим, что полное превращение его в окись железа произойдет за $\tau_r \sim 100$ лет. Строго говоря, этот кусок железа не находится в равновесном состоянии. Но если время τ_e, представляющее для нас практический интерес, равно, скажем, двум дням, то мы можем считать, что окисление приостановилось и кусок железа находится в равновесном состоянии.

Таким образом, зависимость поведения системы от времени имеет значение только в случае $\tau_e \sim \tau_r$ (т. е. когда время, представляющее практический интерес с точки зрения экспериментатора, сравнимо со временем релаксации системы), и задача оказывается более сложной, так как ее нельзя свести к рассмотрению равновесного или почти равновесного состояния.

3.4. Вычисление вероятностей

Основной постулат (19) о равной априорной вероятности дает возможность статистически вычислить все не зависящие от времени свойства любой системы, находящейся в равновесии. Эти вычисления в принципе весьма просты. Рассмотрим находящуюся в равновесии изолированную систему и обозначим через Ω число ее доступных состояний. Из нашего постулата следует, что вероятность нахождения системы в любом из доступных состояний одна и та же и равна $1/\Omega$ (очевидно, что вероятность нахождения системы в любом из недоступных ей состояний равна нулю). Предположим далее, что нас интересует некий параметр системы, который мы обозначим через y. Например, y может быть магнитным моментом системы или давлением. Когда система находится в данном состоянии, параметр y принимает определенное значение. Обозначим через $y_1, y_2, \ldots, y_n$ возможные значения y *). Среди Ω

*) В случае непрерывных параметров мы должны поступить так же, как в п. 2.6, и разделить область возможных значений y на очень малые интервалы постоянной величины δy. Пронумеровав эти интервалы, мы можем обозначить через y_i значение параметра, попавшего в i-й интервал. После этого задача сводится к задаче с дискретным числом значений y.

доступных состояний системы будет Ω_i состояний, когда параметр y принимает значение y_i. Поэтому вероятность P_i того, что параметр y примет значение y_i, просто равна вероятности обнаружить систему в Ω_i состояниях, которым отвечает значение параметра y_i. Эта вероятность может быть получена суммированием $1/\Omega$ (вероятность найти систему в одном из доступных состояний) по всем состояниям, для которых y принимает значение y_i. Таким образом, вероятность P_i просто в Ω_i раз больше вероятности нахождения системы в одном из доступных состояний *):

$$\boxed{P_i = \frac{\Omega_i}{\Omega}.} \tag{20}$$

Среднее значение параметра y равно теперь, по определению,

$$\bar{y} \equiv \sum_{i=1}^{n} P_i y_i = \frac{1}{\Omega} \sum_{i=1}^{n} \Omega_i y_i, \tag{21}$$

где суммирование производится по всем возможным значениям y. Дисперсия величины y может быть сосчитана обычным образом. В принципе подобные статистические расчеты не более сложны, чем расчеты, выполненные нами при обсуждении задачи о бросании набора монет.

Пример 1. Рассмотрим опять систему из четырех спинов, состояния которой перечислены в табл. 3.2. Предположим, что полная энергия системы известна и равна $-2\mu_0 B$. Если система находится в равновесии, то ей в равной мере доступны все четыре доступных состояния:

$$(+++-),\ (++-+),\ (+-++),\ (-+++).$$

Рассмотрим любое из этих состояний, например, первое. Какова вероятность того, что в этом состоянии магнитные моменты спинов направлены вверх? Рассмотрим любой из этих четырех спинов, например, первый. Какова вероятность того, что магнитный момент этого спина смотрит вверх? Так как он смотрит вверх в трех случаях из четырех равновероятных доступных состояний, то эта вероятность равна

$$P_+ = \frac{3}{4}.$$

Чему равен средний магнитный момент этого спина в направлении приложенного поля **B**? В трех случаях магнитный момент равен μ_0, а в четвертом случае он равен $-\mu_0$. Поэтому среднее значение момента равно

$$\overline{M} = \frac{3\mu_0 + (-\mu_0)}{4} = \frac{1}{2}\mu_0.$$

Заметим, кстати, что для отдельного спина нашей системы вероятности быть направленным вверх и вниз не равны друг другу. Это значит, что вероятности

*) Простая форма результата (20) объясняется нашим основным постулатом, который заключается в том, что система с равной вероятностью может находиться в любом из доступных состояний. В ансамбле из N систем число N_i систем со значением $y=y_i$ пропорционально числу состояний, доступных системе при $y=y_i$. Поэтому $P_i \equiv N_i/N = \Omega_i/\Omega$.

найти его в любом из двух возможных состояний не одинаковы. Этот результат не противоречит, однако, нашему основному статистическому постулату. Дело в том, что этот отдельный спин не изолирован. Он является частью большой системы, в которой он может взаимодействовать с другими спинами и обмениваться с ними энергией.

Пример II. Рассмотрим систему спинов, приведенную в табл. 3.3. Известно, что полная энергия этой системы равна $-3\mu_0 B$ и что система находится в равновесии. Это значит, что ее равновероятно найти в любом из пяти доступных состояний. Сосредоточим наше внимание на подсистеме A, состоящей из трех спинов, и обозначим через M их полный магнитный момент в направлении поля $\mathbf{B}$. Мы видим, что M может принимать два возможных значения: $3\mu_0$ или $-\mu_0$. Вероятность этих двух значений можно сразу написать, воспользовавшись таблицей. Имеем

$$P(3\mu_0) = \frac{2}{5},$$

$$P(-\mu_0) = \frac{3}{5}.$$

Среднее значение M следует из выражения

$$\overline{M} = \frac{2(3\mu_0) + 3(-\mu_0)}{5} = \frac{3}{5}\mu_0.$$

Рассмотренные примеры были очень просты, так как касались систем, состоящих всего из нескольких частиц. Их цель, однако,— дать представление об общем методе, который используется при вычислении вероятностей и средних значений для любых систем, независимо от степени их сложности. Единственное различие связано с тем, что в случае макроскопической системы, состоящей из огромного числа частиц, перечисление возможных состояний, характеризуемых определенным значением некоторого параметра, является существенно более трудным делом. В этом случае реальные вычисления могут быть весьма сложными.

3.5. Число состояний, доступных макроскопической системе

В первых четырех разделах этой главы были рассмотрены основные идеи, необходимые для построения количественной теории макроскопических систем, находящихся в равновесии, и для качественного описания приближения к равновесному состоянию. В оставшейся части главы мы познакомимся со значением этих идей и воспользуемся ими, чтобы уточнить некоторые рассуждения главы 1, имевшие качественный характер. Это предварительное рассмотрение подготовит нас к систематическому применению основных идей в оставшейся части книги.

Мы видели, что для вычисления свойств находящейся в равновесии системы необходимо подсчитать число доступных состояний этой системы в различных условиях. Такой подсчет состояний кажется очень трудным, но часто эту трудность можно обойти. В физике иногда полезнее догадаться, чем делать трудные вычисления. В частности, сейчас нам нужно понять некоторые общие свойства числа доступных состояний любой системы, состоящей из очень