

величина T в ф-ле (7) равна абс. темп-ре тела, а производная $\partial F/\partial T$ — взятой с обратным знаком энтропии S . Следовательно, F — свободная энергия тела, что и выявляет её статистич. смысл. Аналогично условию нормировки (10) в большом канонич. распределении определяют термодинамич. потенциал Ω , связанный со свободной энергией соотношением: $\Omega = F - \mu\bar{N}$.

Особое значение имеет статистич. истолкование энтропии, к-рое следует из ф-лы (8). Формально суммирование в этой ф-ле производится по всем состояниям с энергией E_n , но фактически существенно лишь относительно небольшое их число с энергией вблизи ср. энергии. Число Δn этих состояний поэтому естественно определить, ограничив суммирование в ф-ле (8) интервалом Δn , заменив E_n на ср. энергию \bar{E} и вынося экспоненту из-под знака суммы. Тогда сумма даст Δn и ф-ла (8) примет вид: $\exp\{-(F - \bar{E})/kT\} = \Delta n$. С др. стороны, согласно термодинамике, $F = E - TS$, что даёт связь энтропии с числом микроскопич. состояний, иначе говоря, со *статистическим весом* макроскопич. состояния, пропорциональным его вероятности:

$$S = k \ln \Delta n. \quad (11)$$

При темп-ре абс. нуля любая система находится в определённом (основном) состоянии, так что $\Delta n = 1$, $S = 0$. Это утверждение выражает собой *третье начало термодинамики*. Здесь существенно, что для однозначного определения энтропии нужно пользоваться именно квантовой ф-лой (9); в чисто классической С. ф. энтропия определена только с точностью до произвольного слагаемого.

Смысл энтропии как меры вероятности состояния сохраняется и для неравновесных состояний. В этом случае ф-лу (11) следует рассматривать как общее определение энтропии состояния. Ясно, что в природе «самопроизвольно» (т. е. в замкнутой системе) могут идти лишь процессы, приводящие к увеличению вероятности состояния. Обратные процессы являются крайне маловероятными. [Энтропия системы пропорциональна числу частиц в ней, поэтому статистич. веса двух физически достаточно близких состояний, будучи пропорциональны $\exp(-S/k)$, различаются очень сильно.] Это даёт статистич. обоснование закону возрастания энтропии, согласно к-рому энтропия замкнутой системы может только увеличиваться. В состоянии равновесия энтропия имеет максимально возможное в данных внеш. условиях значение. Следовательно, равновесное состояние является состоянием с макс. статистич. весом, т. е. наиб. вероятным состоянием.

Из определения (11) следует, что энтропия аддитивна, т. е. энтропия тела, состоящего из слабозаимодействующих частей, равна сумме энтропий этих частей. Это даёт возможность вычислить энтропию в важном случае, когда тело состоит из частей, к-рые находятся в равновесии сами по себе, но не друг с другом. Отметим, что ф-лы С. ф., будучи справедливы для систем из большого числа частиц, подразумевают переход к *термодинамическому пределу*, когда число частиц в теле N и объём V стремятся к бесконечности, а плотность N/V остаётся конечной. Именно в этом пределе термодинамич. потенциалы, определяемые распределением Гиббса, оказываются пропорциональными объёму.

Несмотря на ясность физ. основ С. ф., стремление дать ей строгое матем. обоснование поставило ряд важных и трудных матем. проблем. Напр., обоснование распределения (4) требует доказательства *эргодической гипотезы*. Методически интересен вопрос об устойчивости осн. состояния системы из большого числа частиц (электронов и ядер), взаимодействующих по закону Кулона. Процессы релаксации неравновесных состояний связаны с неустойчивостью фазовых траекторий механич. систем, состоящей в том, что проходящие

через две близкие точки фазового пространства траектории экспоненциально расходятся по мере удаления от этих точек.

Внешние поля. Ф-ла (8), связывающая свободную энергию F со статистич. суммой, является основой для вычисления термодинамич. величин методами С. ф. Эту ф-лу используют, в частности, для построения статистич. теории электр. и магн. свойств вещества. Напр., для вычисления магн. момента тела в магн. поле H следует вычислить статистич. сумму и свободную энергию. Магн. момент M тела выражается тогда ф-лой: $M = -\partial F/\partial H$.

При наличии слабого гравитац. поля требование максимальности энтропии приводит к след. условию равновесия:

$$\mu + m\phi = \text{const},$$

где ϕ — гравитац. потенциал, m — масса частицы. Это ур-ние описывает, напр., изменение плотности тела под действием гравитац. сил. Интересные явления должны наблюдаться в сильных гравитац. полях, когда существенны релятивистские эффекты. В таких полях, согласно общей теории относительности, в состоянии равновесия от координат зависит не только плотность, но и темп-ра тела. Известное изменение представлений С. ф. требуется, по-видимому, для последоват. описания *чёрных дыр* — тел, гравитац. поле к-рых настолько сильно, что световые лучи не могут выйти из их внутр. областей в окружающее пространство. Чёрная дыра испускает излучение, темп-ра к-рого однозначно связана с её радиусом. Суммарная площадь поверхности чёрных дыр может подобно энтропии только увеличиваться, чем устанавливается глубокая, но не вполне ясная связь теории тяготения с законом возрастания энтропии.

Иерархия функций распределения. Кроме N -частичной ф-ции распределения w , определяемой ф-лой (1), можно ввести ф-ции более низкого порядка, получающиеся из w интегрированием по части переменных. Так, интегрируя по координатам и импульсам всех частиц, кроме одной, получаем одночастичную ф-цию $w^{(1)}(r, p, t)$, по переменным всех частиц, кроме двух, — двухчастичную ф-цию $w^{(2)}(r_1, p_1, r_2, p_2, t)$ и т. д. В состоянии равновесия, согласно ф-ле (5), зависимость w от импульсов очевидна и достаточно рассматривать лишь координатные зависимости, т. е. ф-цию $f^{(1)}(r)$, к-рая сводится для однородного тела в отсутствие внеш. поля к постоянной, $f^{(2)}(r_1, r_2)$, $f^{(3)}(r_1, r_2, r_3)$ и т. д. Все эти ф-ции стремятся при больших значениях аргументов к постоянным, к-рые можно выбрать равными 1. Существует «цепочка ур-ний», связывающих ф-ции порядка l и $l + 1$ (см. *Боголюбова уравнения*). Напр., для частиц, взаимодействие к-рых описывается парной потенциальной энергией $u(r)$, дифференцируя ф-лу (5) по r_2 и интегрируя по всем переменным, кроме r_1 и r_2 , получаем ур-ние

$$\frac{\partial f^{(2)}(r_1, r_2)}{\partial r_2} = -\frac{f^{(2)}(r_1, r_2)}{kT} \frac{\partial u(|r_1 - r_2|)}{\partial r_2} - \frac{N}{kT} \int \frac{\partial u(|r_1 - r_3|)}{\partial r_2} f^{(3)}(r_1, r_2, r_3) dr_3. \quad (12)$$

Если на основании дополнит. соображений, связанных со спецификой конкретной проблемы, выразить $f^{(3)}$ через $f^{(2)}$, последнюю можно определить из (12). Статистич. сумма Z после этого определяется через $f^{(2)}$ простым интегрированием. В неравновесном случае аналогичные соотношения, содержащие производные по времени, можно получить для ф-ций $w^{(1)}$, $w^{(2)}$ и т. д.

Флуктуации. В основе С. ф. лежит тот факт, что физ. величины, характеризующие макроскопич. тела, с большой точностью равны своим ср. значениям. Это равенство является всё же приближённым, в действительности все величины испытывают малые беспорядочные отклонения от ср. значений — *флуктуации*. Существо-