

вание флуктуаций имеет принципиальное значение, т. к. доказывает статистич. характер термодинамич. закономерностей. Кроме того, флуктуации играют роль шума, ограничивающего точность физ. измерений. Флуктуации нек-рой величины x около её ср. значения \bar{x} характеризуются ср. квадратом флуктуации $(\Delta x)^2 = (x - \bar{x})^2 = \bar{x}^2 - (\bar{x})^2$. В подавляющем большинстве случаев величина x испытывает флуктуации порядка $[(\Delta x)^2]^{1/2}$; существенно большие флуктуации встречаются крайне редко. Знание ф-ции распределения системы позволяет вычислить ср. квадрат флуктуации точно так же, как и ср. значение любой физ. величины. Малые флуктуации термодинамич. величин можно вычислить, используя статистич. столкновение энтропии. Согласно ф-ле (11), вероятность неравновесного состояния системы с энтропией S пропорциональна $\exp(S/k)$. Это приводит к равенству

$$(\Delta x)^2 = [(\partial^2 S / \partial x^2)_{x=\bar{x}}]^{-1}.$$

Напр., для ср. квадратов флуктуаций объёма и темп-ры тела получим:

$$(\Delta V)^2 = -kT(\partial V / \partial P)_T, \quad \overline{\Delta T^2} = kT^2 / c_V.$$

Из этих ф-л видно, что относит. флуктуации объёма и флуктуации темп-ры обратно пропорциональны $N^{1/2}$, где N — число частиц в теле. Это и обеспечивает малость флуктуаций для макроскопич. тел. Связь между флуктуациями разл. величин x_i, x_k характеризуется ф-цией $\Delta x_i \Delta x_k$. Если флуктуации величин x_i и x_k статистически независимы, то $\Delta x_i \Delta x_k = \overline{\Delta x_i \Delta x_k} = 0$.

Под x_i и x_k можно понимать и значения одной и той же величины, напр. плотности, в разл. точках пространства. Т. о., приходим к пространственной корреляционной функции плотности:

$$(n_1 - \bar{n})(n_2 - \bar{n}) = \bar{n}^2 [f^{(2)}(r_1 - r_2) - 1], \quad r_1 \neq r_2,$$

где n_1 и n_2 — значения плотности числа частиц в точках r_1 и r_2 , \bar{n} — ср. значение плотности, $f^{(2)}$ — введённая выше двухчастичная ф-ция распределения. С увеличением расстояния между точками корреляц. ф-ция стремится к нулю (обычно экспоненциально), т. к. флуктуации в далёких точках пространства происходят независимо. Расстояние, на к-ром эта ф-ция существенно убывает, наз. корреляц. радиусом.

Закон равнораспределения. Приложение С. ф. к изучению свойств конкретных систем сводится к приближённому вычислению статистич. суммы с учётом специфич. свойств системы. Во мн. случаях эта задача упрощается применением закона равнораспределения по степеням свободы, утверждающего, что теплоёмкость c_V (при пост. объёме V) системы взаимодействующих частиц, совершающих гармонич. колебания, равна:

$$c_V = k(n + l/2),$$

где l — общее число поступат. и вращат. степеней свободы, n — число колебат. степеней свободы. Демонстративно закон основано на том, что ф-ция Гамильтона H такой системы имеет вид: $H = K(p_i) + u(x_m)$, где кинетич. энергия K — однородная квадратичная ф-ция от $l + n$ импульсов p_i , а потенциальная энергия u — квадратичная ф-ция от n колебат. координат x_m . В статистич. интеграле (6) интегрирование по колебат. координатам ввиду быстрой сходимости интеграла можно распространить от $-\infty$ до ∞ . После этого легко показать, что внутр. энергия линейно зависит от темп-ры, откуда следует приведённое выражение для теплоёмкости. Отметим, что закон равнораспределения верен только в классической С. ф.

Идеальный газ. Простейшим объектом исследования в С. ф. является идеальный газ, т. е. газ настолько разреженный, что можно пренебречь взаимодействием меж-

ду его молекулами. Энергия такого газа равна просто сумме энергий отд. молекул. В классической С. ф. это означает, что ф-ция распределения распадается на произведение ф-ций распределения для отд. молекул. В дальнейшем для простоты рассматривается одноатомный газ. Энергия атома во внеш. поле с потенциальной энергией $u(r)$ равна $p^2/2m + u(r)$. Интегрируя ф-лу (5) по координатам x_i и импульсам p_i всех атомов, кроме одного, находим число атомов, импульсы к-рых лежат в элементе объёма импульсного пространства dp , а координаты — в элементе объёма dx :

$$dN = C \exp[-(p^2/2m + u(r))/kT] dp dx. \quad (13)$$

Эту ф-лу называют распределением Максвелла — Больцмана (см. *Больцмана статистика*). Статистич. интеграл (9) идеального классич. газа также распадается на произведение членов, соответствующих отд. атомам. При этом, однако, нужно учесть, что осн. состояние атома может быть вырождено, т. е. g состояний могут иметь одинаковую энергию. Это приведёт к появлению дополнит. множителя g^N в статистич. сумме. Окончательно свободная энергия N атомов газа равна:

$$F = -NkT \ln [(mkT/2\pi\hbar^2)^{3/2} eVg/N],$$

здесь V — объём газа, e — основание натуральных логарифмов. При высоких темп-рах $g = (2J + 1)(2L + 1)$, где J — величина спина, а L — орбитального момента атома (в единицах \hbar). Из выражения для свободной энергии следует, что зависимость давления P идеального газа от плотности числа частиц (N/V) и темп-ры имеет вид: $PV = NkT$. Для внутр. энергии одноатомного газа, его теплоёмкости при пост. объёме и хим. потенциала получим:

$$E = 3NkT/2, \quad c_V = 3k/2,$$

$$\mu = kT \ln [(2\pi\hbar^2/mkT)^{3/2} N/gV].$$

Характерно, что даже для невырожденного (т. е. с достаточной точностью подчиняющегося классич. механике) газа выражения для свободной энергии и хим. потенциала содержат постоянную Планка \hbar . Это обусловлено отмеченной ранее связью энтропии с понятием числа квантовых состояний.

В случае двухатомных и многоатомных газов вклад в термодинамич. ф-ции вносят также колебания и вращение молекул.

Неидеальный газ. Важное достижение С. ф. — вычисление поправок к термодинамич. величинам газа, связанных с взаимодействием между его частицами. С этой точки зрения *уравнение состояния* идеального газа является первым членом разложения давления реального газа по степеням плотности числа частиц, поскольку всякий газ при достаточно малой плотности ведёт себя как идеальный. С повышением плотности начинают играть роль поправки к ур-нию состояния, связанные с взаимодействием, так что давление описывается *вириальным разложением*:

$$P = (NkT/V) [1 + B(T)N/V + C(T)(N/V)^2 + \dots]. \quad (14)$$

Для нахождения второго вириального коэффициента $B(T)$ одноатомного газа достаточно считать, что в газе одноврем. взаимодействуют только два атома. Задача сводится в таком случае к вычислению статистич. суммы двух атомов с энергией взаимодействия $u(r)$, в результате

$$B(T) = 2\pi \int_0^\infty [1 - \exp(-u/kT)] r^2 dr. \quad (15)$$

По порядку величины B равен r_0^3 , где r_0 — характерный размер атома, или, точнее, радиус действия меж-