H-функция Больцмана для газа равна

$$H=\int h(x,\ t)\,dx=\iint f(v,\ x,\ t)\ln f\ (v,\ x,\ t)\,dv\,dx, \quad (1)$$

где $f(v, x, t)$ — ф-ция распределения частиц по скоростям и координатам, удовлетворяющая *кинетическому уравнению Больцмана*, $h(x,\ t)$ — пространственная плотность H-функции, имеющая смысл локальной плотности энтропии с обратным знаком. Скорость изменения H-функции со временем равна

$$\frac{\partial H}{\partial t}=\iint (1+\ln f)\frac{\partial f}{\partial t}\,dv\,dx. \quad (2)$$

Согласно Б. H-т., для изолиров. системы $\partial H/\partial t\leqslant 0$, что следует из равенства (2), если в него подставить $\partial f/\partial t$ из кинетич. ур-ния Больцмана и симметризовать полученное выражение относительно ф-ций распределения сталкивающихся частиц при прямом и обратном соударении. В общем случае для вывода Б. H-т. нужно использовать *детального равновесия принцип*.

В пространственно-неоднородных огранич. системах необходимы граничные условия для ф-ции распределения на поверхности системы. В этом случае справедливо ур-ние баланса энтропии:

$$\partial h/\partial t-\operatorname{div}\boldsymbol{S}=G\leqslant 0,$$

где $\boldsymbol{S}$ — плотность потока энтропии, G — локальное *производство энтропии* с обратным знаком. Следовательно, Б. H-т. есть следствие положительности производства энтропии в неравновесной термодинамике, т. к. для изолиров. системы суммарный поток энтропии через поверхность равен нулю. Б. H-т. справедлива для всех форм кинетич. ур-ния Больцмана.

Против Б. H-т. был выдвинут ряд возражений: 1) парадокс обратимости Й. Лошмидта (J. Loschmidt, 1876); 2) парадокс возврата Э. Цермело (E. Zermelo, 1896). Лошмидт заметил, что каждому движению молекул газа с убыванием H соответствует движение с увеличением H. Парадокс возврата основан на *Пуанкаре теореме* о возвратах. В ответ на эти возражения Больцман выдвинул статистич. толкование Б. H-т., поскольку она не является следствием одних лишь ур-ний механики, а использует предположение о «молекулярном хаосе», имеющее вероятностный характер. Согласно Больцману, энтропия, а следовательно и H-функция, есть мера вероятности пребывания системы в неравновесном состоянии: убывание H означает стремление системы к переходу из менее вероятного в более вероятное состояние.

Более совр. вывод кинетич. ур-ния Больцмана позволяет лучше понять причину появления необратимости в ур-нии Больцмана, несмотря на то, что оно выводится из обратимых ур-ний механики. Необратимость (и убывание H-функции) связывается с отбором таких решений ур-ния Лиувилля, к-рые соответствуют сокращённому, неполному описанию неравновесного состояния системы с помощью одночастичной ф-ции распределения и заданию граничного условия для корреляц. ф-ций, имеющего вероятностный характер в отдалённом прошлом (принцип ослабления корреляций; см. *Боголюбова уравнения*).

Убывание H-функции (рост энтропии) соответствует возрастанию хаоса в системе, что связано с неустойчивостью фазовых траекторий мн. механич. систем относительно изменения нач. условий: малые изменения нач. условий приводят к большим отклонениям фазовых траекторий (э ф ф е к т п е р е м е ш и в а н и я). Перемешивание приводит к стохастизации, в динамич. теории траектории становятся непредсказуемыми. Для макроскопич. систем в обычных условиях этот эффект не наблюдается, т. к. макроскопич. наблюдение подразумевает нек-рое сглаживание (определяется лишь небольшое число параметров системы, гораздо меньше, чем число механич. нач. условий).

Лит.: З о м м е р ф е л ь д А., Термодинамика и статистическая физика, пер. с нем., М., 1955, § 42; Ф е р ц и г е р Д ж., К а п е р Г., Математическая теория процессов переноса в газах, пер. с англ., М., 1976, гл. 4; Б о г о л ю б о в Н. Н., Избр. труды по статистической физике, М., 1979, с. 75; Л и ф ш и ц Е. М., П и т а е в с к и й Л. П., Физическая кинетика, М., 1979, гл. 1. *Д. Н. Зубарев.*

БОЛЬШИХ ЧИСЕЛ ЗАКОН — общий принцип, в силу к-рого совместное действие большого числа случайных факторов приводит к результату, почти не зависящему от случая. Б. ч. з. проявляется, напр., в стабилизации частот случайных событий в длинном ряду испытаний, лежащей в основе определения *вероятности*. Как матем. утверждение Б. ч. з. формулируется и доказывается в *вероятностей теории*; его наиб. употребит. вариант утверждает, что при нек-рых весьма общих условиях ср. арифметич. $Y_n=n^{-1}(X_1+\ldots+X_n)$ последовательности *случайных величин* $X_1, X_2, \ldots$ стремится по вероятности к определ. пост. числу a, т. е. $P(|Y_n-a|>\varepsilon)\to 0$ при любом $\varepsilon>0$ и $n\to\infty$. Для этого достаточно, напр., чтобы X_k были независимы, одинаково распределены и имели *математическое ожидание* $\mathbf{M}X_k=a$ (в этом случае имеет место и более сильное утверждение — т. н. у с и л е н н ы й Б. ч. з.: Y_n сходятся к a с вероятностью 1) или, в более общем случае, чтобы последовательность $\{X_k\}$ была стационарной в широком смысле, $\mathbf{M}X_k=a$ и $\lim\limits_{n\to\infty} n^{-1}\Sigma_{i=1}^{n} r_i=0$, где r_i — *корреляции коэффициент* между X_k и X_{k+i}. Б. ч. з. тесно связан с *эргодической гипотезой*.

Лит. см. при ст. *Вероятностей теория.* *К. А. Боровков.*

БОЛЬШОЕ КАНОНИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГИББСА — распределение вероятности состояний статистич. ансамбля систем, к-рые находятся в тепловом и материальном равновесии со средой (термостатом и резервуаром частиц) и могут обмениваться с ними энергией и частицами при пост. объёме V; соответствует большому канонич. ансамблю Гиббса. Б. к. р. Г. установлено Дж. Гиббсом (J. W. Gibbs) в 1901 как фундам. закон статистич. физики (см. *Гиббса распределения*).

Равновесная ф-ция распределения $f(p,\ q)$ зависит от координат и импульсов лишь через ф-цию Гамильтона $H_N(p,\ q)$ системы N частиц:

$$f(p,\ q)=Z^{-1}\exp\{-[H_N(p,\ q)-\mu N]/kT\},$$

где T — абс. темп-ра, μ — хим. потенциал, Z — не зависящая от p, q величина, определяемая из условия нормировки:

$$Z=\sum_{N\geqslant 0}\exp(-\mu N/kT)\int\exp\{-H_N\ (p,\ q)/kT\}\,d\Gamma_N,$$

где суммирование ведётся по всем целым положительным N, а интегрирование — по фазовому пространству всех частиц:

$$d\Gamma_N=dp_1\,dq_1\ \ldots\ dp_N dq_N/N!h^{3N}.$$

Т. о., Z — ф-ция от μ, V, T и выражается через статистич. интегралы для N частиц.

Б. к. р. Г. можно вывести, если рассматривать совокупность данной системы вместе с термостатом и резервуаром частиц как одну большую, замкнутую и изолированную систему и применить к ней *микроканоническое распределение Гиббса*. Тогда малая подсистема описывается Б. к. р. Г., к-рое можно найти интегрированием по фазовым переменным термостата и резервуара частиц и суммированием по числам частиц (теорема Гиббса).

В квантовой статистике статистич. ансамбль характеризуется распределением вероятности w_{iN} квантовых состояний i с энергией E_{iN}, соответствующих числу частиц N, с условием нормировки $\sum\limits_{i,\,N}w_{iN}=1$. Б. к. р. Г. для квантовых систем имеет вид:

$$w_{iN}=Z^{-1}\exp\{-[E_{iN}-\mu N]/kT\},$$