Лит.: Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Статистическая физика, ч. 1, 3 изд., М., 1976, § 86; Мюнстер А., Химическая термодинамика, пер. с нем., М., 1971; Гиббс Дж., Термодинамика. Статистическая механика, пер. с англ., М., 1982. *Д. Н. Зубарев.*

ГИББСА РАСПРЕДЕЛЕ́НИЯ — равновесные распределения вероятностей пребывания систем из большого числа частиц в состояниях, реализуемых в разл. физ. условиях. Г. р. — фундам. законы *статистической физики* — установлены Дж. У. Гиббсом в 1901 и обобщены Дж. фон Нейманом (J. von Neumann) в 1927 для квантовой статистич. механики.

Для получения Г. р. вводится *статистический ансамбль* Гиббса: совокупность большого (в пределе бесконечно большого) числа копий данной системы (классич. или квантовой), соответствующих заданным макроскопич. условиям. Рассматривается распределение систем (членов ансамбля) в *фазовом пространстве* координат q и импульсов p частиц или по квантовым состояниям всей системы. Г. р. имеют место как для состояний классич. системы с ф-цией Гамильтона $H(p, q)$ в фазовом пространстве $(p, q) = (p_1, \ldots, p_N, q_1, \ldots, q_N)$ всех N частиц системы, так и для квантовых состояний системы с *уровнями энергии* $\mathcal{E}_i$. Г. р. в классич. статистике зависят от координат и импульсов лишь через $H(p, q)$ и не зависят от времени, удовлетворяя *Лиувилля уравнению*, к-рое выражает сохранение плотности вероятности в фазовом пространстве. Г. р. в квантовой статистике зависят от гамильтониана системы $\hat{H}$, удовлетворяя квантовому ур-нию Лиувилля, выражающему эволюцию во времени *матрицы плотности.*

Совокупность энергетически изолированных от окружающей среды систем с энергией $\mathcal{E}$ при пост. объёме V с заданным числом частиц N (микроканонич. ансамбль Гиббса) описывается *микроканоническим распределением Гиббса* $f(p, q)$, согласно к-рому все состояния системы в узкой области энергий ($\Delta\mathcal{E} \ll \mathcal{E}$) вблизи $\mathcal{E}$ равновероятны (осн. гипотеза статистич. механики):

$$f(p, q) = \begin{cases} [W(\mathcal{E}, N, V)]^{-1} & \text{при } \mathcal{E} \leqslant H(p, q) \leqslant \mathcal{E} + \Delta\mathcal{E}, \\ 0 & \text{вне слоя } \Delta\mathcal{E}, \end{cases}$$

где $W(\mathcal{E}, N, V)$ — *статистический вес* макроскопич. состояния системы, т. е. число микроскопич. состояний в энергетич. слое $\mathcal{E}$, $\mathcal{E} + \Delta\mathcal{E}$. Статистич. вес определяется из условия, что полная вероятность пребывания системы в любом из возможных состояний равна единице (условие нормировки вероятности): $\int f(p, q)\, d\Gamma_N = 1$, где $d\Gamma_N = dp\,dq/N!\,h^{3N}$ — плотность состояний, а множитель $N!$ учитывает неразличимость частиц. Следовательно,

$$W(\mathcal{E}, N, V) = \int \frac{dp\,dq}{N!\,h^{3N}},$$

где интегрирование ведётся в пределах $\mathcal{E} \leqslant H(p, q) \leqslant \mathcal{E} + \Delta\mathcal{E}$. Микроканонич. распределение не чувствительно к выбору величины $\Delta\mathcal{E}$ и при $\Delta\mathcal{E} \to 0$ переходит в распределение

$$f(p, q) = A\delta[H(p, q) - \mathcal{E}],$$

где δ — *дельта-функция* Дирака, A — постоянная, определяемая из условий нормировки.

Статистич. вес $W(\mathcal{E}, N, V)$ определяет *энтропию* системы S как ф-цию $\mathcal{E}$, N, V:

$$S = k \ln W(\mathcal{E}, N, V).$$

Совокупность систем в контакте с термостатом, т. е. систем с переменной энергией (фиксировано лишь её ср. значение) при пост. объёме V и заданном числе частиц N (канонич. ансамбль Гиббса), описывается *каноническим распределением Гиббса*

$$f(p, q) = \exp\left\{\frac{F - H(p, q)}{kT}\right\},$$

где T — абс. темп-ра, F — свободная энергия (*Гельмгольца энергия*) как ф-ция V, N, T. Свободная энергия F находится из условия нормировки вероятности $f(p, q)$ и определяется через статистич. интеграл Z:

$$F = -kT \ln Z,$$

где

$$Z = \frac{1}{N!\,h^{3N}} \int \exp\left(-\frac{H(p, q)}{kT}\right) dp\,dq.$$

Распределение вероятностей для систем в термическом и материальном контакте с термостатом и резервуаром частиц, т. е. для систем с переменными энергией H_N и числом частиц N (большой канонич. ансамбль Гиббса), описывается *большим каноническим распределением Гиббса*

$$f_N(p, q) = \exp\left\{\frac{\Omega - H_N(p, q) + \mu N}{kT}\right\},$$

где μ — *химический потенциал*, Ω — *термодинамический потенциал* в переменных V, μ, T. Величина $\Omega(V, \mu, T)$ определяется из условия нормировки вероятности $f_N(p, q)$:

$$\Omega = -kT \ln Z(V, \mu, T),$$

где

$$Z(V, \mu, T) = \sum\nolimits_N \frac{e^{\mu/kT}}{N!\,h^{3N}} \int \exp\left(-\frac{H(p, q)}{kT}\right) dp\,dq \text{ —}$$

статистич. интеграл для большого канонич. ансамбля Гиббса.

Совокупность систем в термич. и механич. контакте с окружающей средой, т. е. с переменными энергией и объёмом, когда постоянным поддерживается давление P с помощью, напр., подвижного поршня (изобарически — изотермич. ансамбль Гиббса), описывается изобарно-изотермич. Г. р.

$$f_V(p, q) = \exp\left\{\frac{\Phi - H(p, q) - PV}{kT}\right\},$$

где Φ — *Гиббса энергия*, т. е. термодинамич. потенциал в переменных V, P, T.

Г. р. в классич. статистич. механике являются предельными случаями Г. р. квантовой статистич. механики при таких плотностях и темп-рах, когда можно пренебречь квантовыми эффектами. Для квантовых систем Г. р. имеют такую же форму, как и для классических, но в них вместо $H(p, q)$ входит энергия i-го квантового уровня системы $\mathcal{E}_i$. Для ансамбля замкнутых, энергетически изолированных систем с пост. объёмом V и полным числом частиц N, имеющих одинаковую энергию $\mathcal{E}$ с точностью до $\Delta\mathcal{E} \ll \mathcal{E}$, все квантовомеханич. состояния в слое $\Delta\mathcal{E}$ предполагаются равновероятными (осн. постулат квантовой статистич. механики). Такой микроканонич. ансамбль описывается микроканонич. распределением квантовой статистики. Вероятность пребывания системы в i-м состоянии равна

$$w_i = \begin{cases} [W(\mathcal{E}, N, V)]^{-1} & \text{при } \mathcal{E} \leqslant \mathcal{E}_i \leqslant \mathcal{E} + \Delta\mathcal{E}, \\ 0 & \text{вне слоя } \Delta\mathcal{E}. \end{cases}$$

Здесь $W(\mathcal{E}, N, V)$ — статистич. вес макроскопич. состояния, т. е. число квантовых уровней в слое $\Delta\mathcal{E}$. Как и в классич. статистич. механике, он определяет энтропию системы $S = k \ln W$.

Статистич. ансамбль квантовомеханич. систем с заданным числом частиц N при пост. объёме V в контакте с термостатом (канонич. ансамбль Гиббса квантовой статистики) описывается канонич. распределением Гиббса. Вероятность нахождения системы в i-м квантовом состоянии равна

$$w_i = Z^{-1}(V, N, T) \exp(-\mathcal{E}_i/kT),$$

где статистич. сумма $Z(V, N, T)$ определяется из условия, что полная вероятность пребывания системы в любом из квантовых состояний равна единице ($\Sigma_i w_i =$