

$=1$ — условие нормировки вероятности в квантовой статистике). Следовательно,

$$Z(T, V, N) = \sum_i \exp(-\varepsilon_i/kT),$$

где суммирование ведётся по всем квантовомеханич. состояниям, разрешённым принципом симметрии или антисимметрии. Статистич. сумма определяет свободную энергию системы $F = -kT \ln Z$. Статистич. ансамбль квантовомеханич. систем с заданным объёмом, находящихся в контакте с термостатом и резервуаром частиц (большой канонич. ансамбль квантовой статистики), описывается большим канонич. Г. р.

$$w_i = Z^{-1}(V, \mu, T) \exp\left\{-\frac{\varepsilon_i - \mu N}{kT}\right\},$$

где

$$Z(V, \mu, T) = \sum_{i, N} \exp\left\{-\frac{\varepsilon_i - \mu N}{kT}\right\}.$$

Статистич. сумма $Z(V, \mu, T)$ большого канонич. ансамбля квантовой статистики определяет термодинамич. потенциал Ω в переменных V, μ, T : $\Omega = -kT \ln Z(V, \mu, T)$. Все Г. р. соответствуют максимуму информац. энтропии (см. Энтропия) при разл. дополнит. условиях: микроканонич. Г. р. — при пост. числе частиц и энергии; канонич. Г. р. — при пост. числе частиц и заданной ср. энергии; большой канонич. Г. р. — при заданных ср. энергии и ср. числе частиц. Т. о., все Г. р. являются наиб. вероятными распределениями, но при разл. условиях.

Для вычисления термодинамич. потенциалов все Г. р. эквивалентны, т. е. если с помощью одного из Г. р. вычислить соответствующий ему термодинамич. потенциал, то затем при помощи термодинамич. соотношений можно найти и все др. термодинамич. потенциалы, соответствующие др. ансамблям.

Лит.: Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Статистическая физика, ч. 1, 3 изд., М., 1976, гл. 3; Майер Дж., Геперт-Майер М., Статистическая механика, пер. с англ., 2 изд., М., 1980, гл. 3, 4; Хилл Т., Статистическая механика, пер. с англ., М., 1960, гл. 1—3; Хуанг К., Статистическая механика, пер. с англ., М., 1966, гл. 7—9; Зубарев Д. Н., Неравновесная статистическая термодинамика, М., 1971, § 3, 9; Исихара А., Статистическая физика, пер. с англ., М., 1973, гл. 2, 3; Валеску Р., Равновесная и неравновесная статистическая механика, пер. с англ., т. 1, М., 1978, гл. 4; Гиббс Дж., Термодинамика. Статистическая механика, пер. с англ., М., 1982.

ГИББСА ЭНЕРГИЯ (изобарно-изотермический потенциал, свободная энтальпия) — один из термодинамических потенциалов, характеристич. ф-ция при выборе давления P и темп-ры T в качестве независимых термодинамич. параметров. Введена Дж. У. Гиббсом в 1875. (Иногда Г. э. наз. термодинамич. потенциалом Гиббса или просто термодинамич. потенциалом, в узком смысле слова, и обозначают Φ .) Г. э., обычно обозначаемая G , связана с внутренней энергией U , энтропией S и объёмом V соотношением $G = U - TS + PV$. Г. э. для однокомпонентной системы пропорциональна числу частиц N и равна $G = \mu N$, где μ — хим. потенциал, зависящий только от P и T . Изменение Г. э. при квазистатич. процессе и пост. числе частиц равно $dG = -SdT + VdP$. Следовательно, энтропию и объём можно получить дифференцированием Г. э.: $S = -(\partial G/\partial T)_P$, $V = (\partial G/\partial P)_T$. Это означает, что Г. э. есть характеристич. ф-ция в переменных P и T . Удобство применения Г. э. связано с тем, что G/N зависит только от интенсивных термодинамич. параметров P и T , к-рые в равновесии постоянны для всей системы.

Для многокомпонентной системы Г. э. есть линейная ф-ция от чисел частиц N_j в компонентах j (или от масс компонент) $G = \sum_j \mu_j N_j$, где μ_j — хим. потенциал компонента j . Следовательно, $dG = -SdT + VdP + \sum_j \mu_j dN_j$. Термодинамич. равновесие соответствует минимуму Г. э. В системе со m степенями свободы $G = U - TS + \sum_i A_i a_i$, где a_i — внеш. параметры, A_i — обобщённые силы.

Г. э. связана с энтальпией $H = U + PV$ соотношением $G = H - TS$, к-рое аналогично выражению для Гельмгольца энергии (свободной энергии) $F = U - TS$. Термин

«свободная энтальпия» основан на этой аналогии. С энергией Гельмгольца Г. э. связана соотношением $G = F + PV$. В статистич. физике энергия Гельмгольца, а следовательно, и Г. э. выражаются через статистич. интеграл (статистич. сумму).

Лит. см. при ст. Термодинамика. Д. Н. Зубарев.
ГИББСА — ГЕЛЬМГОЛЬЦА УРАВНЕНИЯ — термодинамич. соотношения, устанавливающие связь между внутренней энергией U и Гельмгольца энергией (свободной энергией) F или между энтальпией H и Гиббса энергией (свободной энтальпией) G :

$$U = F - T(\partial F/\partial T)_V, \quad (1)$$

$$H = G - T(\partial G/\partial T)_P, \quad (2)$$

где T — темп-ра, V — объём, P — давление. Установлены в 1875 Дж. У. Гиббсом, ур-ние (1) использовал Г. Гельмгольц (H. Helmholtz).

Ур-ние (1) следует из определения энергии Гельмгольца $F = U - TS$ и выражения для энтропии $S = -(\partial F/\partial T)_V$, ур-ние (2) — из определения энергии Гиббса $G = H - TS$ и выражения для энтропии $S = -(\partial G/\partial T)_P$. Ур-ние (1) позволяет по энергии Гельмгольца $F(T, V)$ найти внутр. энергию $U(T, V)$ и, следовательно, теплоёмкость при пост. объёме. Ур-ние (2) позволяет по энергии Гиббса $G(T, P)$ найти энтальпию $H(T, P)$ и, следовательно, теплоёмкость при пост. давлении.

Макс. работа, к-рую может совершить система в тепловом контакте с окружающей средой $A_{\text{макс}} = F_1 - F_2$, удовлетворяет Г. — Г. у. $U_1 - U_2 = -T^2(\partial T^{-1} A_{\text{макс}}/\partial T)_V$. Эта макс. работа за вычетом работы против сил давления $P(V_2 - V_1)$ (максимальная полезная работа)

$A_{\text{макс}}^{\text{полезн}} = G_1 - G_2$ удовлетворяет Г. — Г. у. $H_1 - H_2 = -T^2(\partial T^{-1} A_{\text{макс}}^{\text{полезн}}/\partial T)_P$. (Различие между макс. работой и максимальной полезной работой существенно для газообразных систем.) Г. — Г. у. применяются в термодинамич. теории гальванич. элементов, использовались при установлении третьего начала термодинамики и его следствий.

Лит. см. при ст. Термодинамика. Д. Н. Зубарев.
ГИББСА — ДЮГЕМА УРАВНЕНИЕ — термодинамич. соотношение между приращениями темп-ры T , давления P и хим. потенциалов μ_i многокомпонентной термодинамич. системы: $SdT - VdP + \sum_i N_i d\mu_i = 0$, где S — энтропия, V — объём, N_i — число частиц i -го компонента. Для многофазной системы i учитывает также разл. фазы. Вместо N_i можно брать массы компонент и нормировать хим. потенциал μ_i на единицу массы. Получено Дж. У. Гиббсом в 1875 и широко применялось П. Дюгемом (Дюэмом) (P. Duhem). Г. — Д. у. устанавливает связь между интенсивными термодинамич. параметрами, к-рые при термодинамич. равновесии постоянны. Оно следует из того, что, согласно второму началу термодинамики, приращение Гиббса энергии G равно

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i, \quad G = \sum_i \mu_i N_i.$$

Лит. см. при ст. Термодинамика. Д. Н. Зубарев.
ГИБРИДИЗАЦИЯ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ — выравнивание длин хим. связей и валентных углов при образовании хим. связей валентными s -, p -, d - и т. д. электронами (атомными орбиталями) одного атома. Г. а. о. описывает возбуждённые состояния атома в хим. соединениях.

С помощью методов рентг. структурного анализа, спектральных измерений и т. п. установлено, что хим. связи, образуемые электронами атома, находящимися в разл. квантовых состояниях, эквивалентны, вопреки казалось бы очевидному предположению о их различии (так, напр., p -электроны должны были бы создавать более прочную связь, чем s -электроны). Выравнивание связей является результатом смешивания при хим. взаимодействии состояний электронов в атоме, что приводит к образованию гибридных орбиталей, направленных в сторону образующейся связи (рис. 1). Гибридные ф-ции, соответствующие новым орбиталям, являются