# ΕΞΑΓΩΓΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ GIBBS

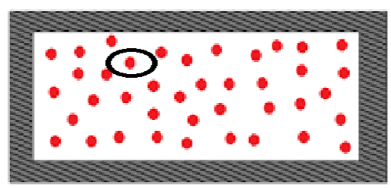
Θεωρούμε ένα σύστημα τριών πανομοιότυπων μη-αλληλεπθδρώντων μεταξύ τουςσωματίων. Η ενέργεια κάθε σωματίου μπορεί να λάβει την τιμή +ε ή -ε. Καταγράφουμε τις διαφορετικές δυνατές μικροκαταστάσεις του συστήματος και τις αντίστοιχες.

| $1^o$ σωμάτιο | $2^o$ σωμάτιο | $3^o$ σωμάτιο | Ενέργεια συστήματος Ε |
|---|---|---|---|
| +ε | +ε | +ε | +3ε |
| +ε | +ε | -ε | +ε |
| +ε | -ε | +ε | +ε |
| -ε | +ε | +ε | +ε |
| -ε | -ε | +ε | -ε |
| -ε | +ε | -ε | -ε |
| +ε | -ε | -ε | -ε |
| -ε | -ε | -ε | -3ε |

Το συνολικό πλήθος των μικροκαταστάσεων είναι 8. Παρατηρούμε οτι, διαφορετικές μικροκαταστάσεις δύνανται να υλοποιούν κοινή συνολική ενέργεια του συστήματος. Η πιθανότητα η συνολική ενέργεια να ειναι Ε=-3ε, είναι P(E=-ε) = 1/8. Η πιθανότητα να είναι Ε=+ε είναι P(E=+ε) =3/8. Γενικά, η πιθανότητα η συνολική ενέργεια του στστήματος να είναι $E_s$, είναι:

$$P(E_s)=\frac{\text{πλήθος μικροκαταστάσεων για τις οποίες η ενέργεια του συστήμαος είναι } E_s}{\text{συνολικό πλήθος μικροκαταστάσεων}}=\frac{\Omega(E_s)}{\Omega o}$$

Συλλογή (ensemble) συνιστούν συστήματα που αποτελούνται από το ίδιο (μεγάλο) πλήθος πανομοιότυπων , τα οποία (συστήματα) έχουν ίδια μακροσκοπικά χαρακτηριστικά αλλά, μικροσκοπικά, διαφέρουν μεταξύ τους. Στο Σχήμα 1 εικονίζεται ένα μικροκανονικό σύστημα μεγάλου πλήθους Ν πανομοιότυπων σωματίων, θερμικά μονωμένο και αδιαπέραστο από σωμάτια. Το ένα σωμάτιο που εγκλείεται εντός του ελλειψοειδούς, συνιστά ένα κανονικό σύστημα, το οποίο δύναται να ανταλλάσσει ενέργεια με το περιβάλλον υποσύστημα των Ν-1 σωματίων. Η ενέγεια του συστήματος είναι σταθερή και ίση με $E_o$. Συμβολίζουμε με $E_s$ την ενέργεια του ενός σωματίου και, μπορούμε να δεχθούμε ότι: $E_s<<E_o$.



***Σχήμα 1.*** *Μικροκανονικό σύστημα Ν σωματίων, θερμικά μονωμένο και αδιαπέραστο από σωμάτια. Τα n σωμάτια εντός του ελλειψοειδούς, συνιστουν ένα κανονικό σύστημα που δύναται να ανταλλάσσει ενέργεια μ το περιβάλλον του.*

Συμβολίζουμε:

$\Omega_o(E_o)$: το πλήθος των μικροκαταστάσεων του συστήματος των Ν σωματίων $E_o$,

$\Omega(E_s)$: το πλήθος των καταστάσεων του συστήματος του ενός σωματίου με ενέργεια $E_s$,

$\Omega(E_o\text{-}E_s)$ το πλήθος των kαταστάσεων του συτήματος των Ν-1 σωματίων με ενέργεια $E_o\text{-}E_s$.

Η πιθανότητα $P(E_s)$ να έχει το υποσύστημα του ενός σωματίου ενέργεια $E_s$ είναι:

$$P(E_s)=\frac{\Omega((Eo-Es)\ \ \Omega(Es)}{\Omega o(Eo)} \qquad (1)$$

Η σχέση (1) ξαναγράφεται:

$$P(E_s)=\frac{1}{\Omega o}\,exp\{\ln[\Omega(E_o\text{-}E_s)\}\ \ \Omega_o(E_s)] \qquad (2)$$

Ανακαλούμε οτι:

(i) $E_s \ll E_o$

(ii) ο λογαριθμική συνάρτηση μεταβάλλεται αργά, ιδιαίτερα όταν το όρισμά της είναι ένας μεγάλος αριθμός (όπως, το πλήθος των μικροκαταστάσεων των Ν σωματίων). Άρα, μπορούμε να αναπτύξουμε το $ln\Omega(E_o\text{-}E_s)$ σε σειρά και να διατηρήσουμε μόνο τους δύο πρώτους όρους της:

$$ln\Omega(E_o-E_s) = ln\Omega(\mathrm{Eo}-\mathrm{Es})\big|_{Eo-Es=Eo} + \left.\frac{\partial\, \ln\Omega(\mathrm{Eo})}{\partial Eo}\right|_{Eo-Es=Eo} (E_o-E_s-E_o) \quad (3)$$

όπου $\Omega(E_o)$ είναι το πλήθος των μικροκαταστάσεων που πραγματώνουν τα Ν-1 σωμάτιατίων για πραγμάτωση μικροκατάστασης μηδενολ'ης ενέργειας του υποσυστήματος των n σωματίων.

Συμβολίζουμε $\beta \equiv \mathrm{d}ln\Omega(E_o)/\mathrm{d}E_o$. Το β ν εξαρτάται από το ποιά είναι η τιμή της ενέργεια $E_o$ και θετική (διότι το $\Omega(E_o)$ αυξάνει, όσο το $E_o$. Συνεπώς, η ποσότητα β είναι θετική σταθερά. Όσο και να μικρύνει το n, αγγίζοντας ακόμη και την τιμή n=1, τ β εξακολουθεί να περιγράφει το σύστημά μας καλά. Συνεπώς, το β είναι ένα θεμελιώδες μέγεθος ο οποίο χαρακτηρίχει ταυτόχρονα τόσο το σύστημα των Ν σωματίβν όσο και των υποσυστημάτων του.

Έτσι, λοιπόν, η εξίσωση (2), με βάση τις υποθέσεις και προσεγγίσεις που αναφέραμε προηγουμένως, λαμβάνει την μορφή:

$$P(E_s) = A\ exp\{-\beta E_s\}\ \Omega(E_s) \quad (5)$$

όπου Α είναι μια σταθερά, που θα προσδιοριστεί από τη συνθήκη κανονικοποίησης:

$$\sum_{Es} P(E_s) = 1 \quad (6)$$

Απότις εξιώσεις (5) και (6) παίρνουμε τελικά:

$$P(E_s) = \frac{exp[-\beta \mathrm{Es}]\ \Omega(\mathrm{Es})}{\sum_{Es} \{exp[-\beta \mathrm{Es}]\ \Omega(\mathrm{Es})\}} \quad (7)$$

Η θετική σταθερά $\beta$ έχει μονάδες ενέργειας και, λόγω των προαναφερθέντων χαρακτηριστικών της, ορίζεται ίση με $k_B$T, όπου $k_B$ η σταθερά Boltzmann και Τ μία εντατική καταστατική συνάρτηση, η οποία ονομάζεται απόλυτη θερμοκρασία.