

## فصل ۱

# دما و فاکتور بولتزمن

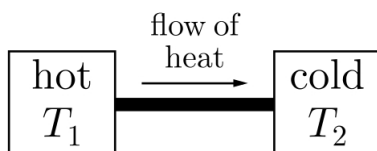
در این فصل مفهوم دما را تحقیق می‌کنیم و نشان می‌دهیم چگونه می‌توان آنرا به روش آماری تعریف کرد که در نهایت به تابع توزیع بولتزمن و ضریب بولتزمن منجر می‌شود. دما یک معیار ساده‌ای از گرما و سرما است، بطوریکه یک جسم گرم یک دمای بالاتر از یک جسم سرد دارد. برای مثال، بصورت نشان داده در شکل زیر، اگر یک جسم با دمای  $T_1$  گرمتر از جسم دومی با دمای  $T_2$  باشد، ما انتظار داریم که  $T_1 > T_2$  باشد. اما اعداد  $T_1$  و  $T_2$  دلالت بر چه چیزی دارند؟ معنی واقعی دما چیست؟

hot  
 $T_1$

cold  
 $T_2$

### ۱.۱ تعادل گرمایی

اجازه بدهید جسم‌های گرم و سرد در یک تماس حرارتی قرار داشته باشند به این معنی که آنها بتوانند انرژی مبادله بکنند. بصورتی که قبلاً توضیح داده شده است، گرما انرژی در گذر است و آزمایش پیشنهاد می‌کند که اگر هیچ عامل دیگری در جریان نباشید، بصورت نشان داده شده در شکل زیر، گرما همیشه از جسم گرم به جسم سرد شارش خواهد یافت و مقدار انرژی و دمای دو جسم با زمان تغییر خواهد کرد.



بعد از مدتی که جسم‌ها در تماس حرارتی بودند، به وضعیتی که در شکل زیر نشان داده شده می‌رسیم. خواص ماکروسکوپی دو جسم با گذر زمان تغییر زیادی نخواهند کرد. در این شرایط اگر انرژی از جسم اول به جسم دوم شارش کند با انرژی شارش شده از جسم دوم به جسم اول مساوی است و هیچ شارش خالصی از گرما بین دو جسم وجود ندارد. در این شرایط دو جسم در تعادل گرمایی هستند بطوریکه مقدار انرژی و دماهای دو جسم با گذر زمان تغییر نخواهد کرد. بنظر می‌رسد که بعضی چیزهای برگشت ناپذیر اتفاق



افتاده است. وقتی دو جسم در تماس گرمایی باشند، تغییر از شکل دومی به شکل سومی ناگزیر حاصل می‌شود. بهر حال اگر دو جسم در دمای یکسان، بصورت نشان داده شده در شکل سومی، در تماس گرمایی قرار داده شوند روند معکوسی منتهی به شکل دومی اتفاق نخواهد افتاد. بنابراین بصورت تابعی از زمان، سیستم‌ها در تماس حرارتی تمایل به سمت تعادل گرمایی دارند. فرایندی که منجر به تعادل گرمایی می‌شود را thermalization نامیده می‌شود.

بنابراین اگر همه اجسام با هم در تعادل گرمایی باشند ما انتظار داریم که دماهای تمامی آنها یکسان باشد. این ایده به قانون صفرم ترمودینامیک منجر می‌شود که بیان می‌کند که دو سیستم هر یک بطور جدا در تعادل گرمایی با سیستم سومی باشند با یکدیگر در تعادل گرمایی هستند.

با این حال، قانون صفرم روشی برای چگونگی اندازه‌گیری دما به ما می‌دهد: جسمی که دمای آن نیاز به اندازه‌گیری دارد را در تماس حرارتی با جسم دومی قرار می‌دهیم و صبر می‌کنیم تا آنها در تعادل حرارتی قرار بگیرند. جسم دوم یک دماسنج نامیده می‌شود. قانون صفرم تضمین می‌کند که اگر جسم دوم را در مقابل هر دماسنج استاندارد دیگری کالیبره کرده باشیم، باید همیشه نتایج سازگاری داشته باشیم. بنابراین بیان کوتاه تر برای قانون صفرم چگونگی کار دماسنج‌ها است.

## ۲.۱ دماسنج‌ها

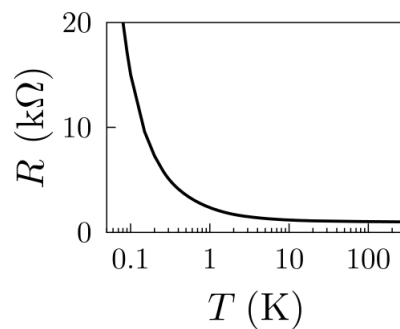
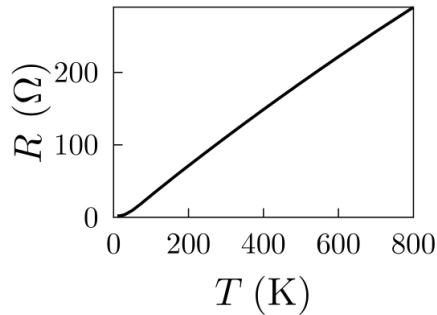
- برای اینکه یک دماسنج خوب کار کند، ظرفیت گرمایی آن باید خیلی پایین تر از جسمی باشد که می‌خواهیم دمای آنرا اندازه‌گیری کنیم. اگر این حالت برقرار نباشد عمل اندازه‌گیری، دمای جسمی که باید دمایش معلوم شود را تغییر می‌دهد.
- یک نوع متداول دماسنج با استفاده از این واقعیت کار می‌کنند که مایعات در هنگام گرم شدن گسترش می‌یابند.

\* گالیه یک دماسنج آبی را در ۱۵۹۳ طراحی کرد

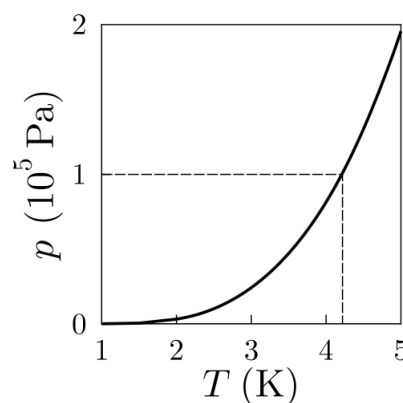
\* فارینهایت در سالهای ۱۶۸۶ تا ۱۷۳۶ دماسنج‌هایی مبتنی بر الکل و جیوه طراحی کرد که مقیاس درجه حرارت معروف خود را داشت. سپس در سال ۱۷۰۱ تا ۱۷۴۴ طرح منطقی تر توسط سلسیوس جایگزین آن شد.

- یک روش دیگر، اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی ماده است در صورتی که وابستگی دمایی مقاومت شناخته شده باشد. پلاتینیوم یک انتخاب مناسب است چون از نظر شیمیایی مقاوم است و یک ضریب دمایی بالایی دارد.

دماسنج‌های متداول دیگر بر پایه ناخالص‌سازی (doping) سنسورهای ژرمانیوم و کربن قرار داده شده‌اند که در مقایسه با پلاتینیوم، مقاومت الکتریکی این دماسنج‌ها افزایش می‌یابد بطوریکه خنک می‌شوند.



- با استفاده از معادله گاز ایده‌آل می‌توان دمای یک گاز را بوسیله‌ی فشار آن در حجم ثابت اندازه‌گیری کرد. این استراتژی به خوبی به عنوان معادله گاز ایده‌آل  $\alpha$  کار می‌کند، اگر چه گازهای با درجه حرارت بسیار پایین تبدیل به مایع می‌شوند که از معادله گاز ایده‌آل انحراف نشان می‌دهد.
- یک روش دیگر، برای سیستم‌های برودتی مفید است که یک مایع با بخارش همزیستی دارد و فشار بخار را اندازه‌گیری می‌کند. برای مثال، هلیوم مایع بصورت نشان داده شده در شکل زیر فشار بخار وابسته به دما دارد



همه این روش‌ها از ویژگی‌های قابل اندازه‌گیری مانند مقاومت یا فشار استفاده می‌کنند، که بستگی به رفتار دمایی دارد. با این وجود هیچ‌یک از آنها در تمام ناحیه مورد علاقه خطی نیستند: جیوه در دماهای خیلی پایین جامد می‌شود و در دماهای خیلی بالا گاز می‌شود. مقاومت پلاتینیوم در دماهای خیلی پایین اشباع می‌شود و در دماهای بالا ذوب می‌شود. با این حال کدام دماسنج‌ها کامل هستند و مقدار دما را واقعی می‌دهند؟

روشن است که ما نیازمند به تعریف مطلقی از دما بر اساس فیزیک بنیادی هستیم. در قرن نوزدهم یکی از این تعریف‌ها یافت شد که براساس یک ماشین فرض به نام کارنو قرار داده شده بود. سپس به این نتیجه رسیدیم که دما را می‌توان با توجه به یک استدلال صرفاً آماری با استفاده از ایده‌هایی از نظریه احتمالات تعریف کرد. در بخش بعد ما اصطلاحات ماکروحالتها (microstates) و میکروحالتها (macrostates) را که برای این استدلال مورد نیاز است معرفی خواهیم کرد.

### ۳.۱ ماکروحالتها و میکروحالتها

برای تشخیص ماکروحالتها از میکروحالتها مثال زیر را بررسی می‌کنیم.

مثال ۱: تصور کنید که یک جعبه بزرگ از ۱۰۰ سکه یکسان دارید. با چفت کردن درب جعبه و تکان طولانی و شدید سکه‌ها را بطور کامل از وضعیت اولیه دستخوش تغییر کنید. حالا درب جعبه را باز و به داخل جعبه نگاه کنید. بعضی از سکه‌ها بطرف "خط" و بعضی دیگر بطرف "شیر" در جعبه قرار گرفته‌اند. تعداد پیکربندی‌های ممکن را می‌توان برابر با  $10^{30} \approx 2^{100}$  بدست آورد. ما می‌خواهیم فرض کنیم که هر یک از پیکربندی‌های مختلف احتمال یکسانی (equally likely) دارند. هر پیکربندی خاص تقریباً احتمال  $10^{-30}$  دارد. هر پیکربندی خاص را یک میکروحالت از سیستم می‌نامیم. برای شناسایی یک میکروحالت به نوعی نیاز به شناسایی هر سکه بطور منفرد است.

احتمالاً راهی که شما نتایج آزمایش را دسته‌بندی خواهید کرد بطور ساده شمارش تعداد سکه‌هایی که "خط" هستند و شمارش تعداد سکه‌هایی که "شیر" هستند. این نوع طبقه‌بندی یک ماکروحالت از سیستم می‌نامیم. ماکروحالتها احتمال یکسانی ندارند.

برای مثال تقریباً از  $10^{30}$  پیکربندی منفرد ممکن،  
۵۰ تا "خط" و ۵۰ تا "شیر"

$$\binom{100}{50} = \frac{100!}{50!50!} \approx 4 \times 10^{27},$$

۵۳ تا "خط" و ۴۷ تا "شیر"

$$\binom{100}{53} = \frac{100!}{53!47!} \approx 3 \times 10^{27},$$

۹۰ تا "خط" و ۱۰ تا "شیر"

$$\binom{100}{90} = \frac{100!}{90!10!} \approx 10^{13},$$

۱۰۰ تا "خط" و ۰ تا "شیر"

$$\binom{100}{100} = \frac{100!}{100!0!} = 1.$$

نتیجه‌ی با ۱۰۰ سکه "خط" یک نتیجه کاملاً غیر محتمل است. این ماکروحالت فقط شامل یک میکروحالت است. اما اگر نتیجه آزمایش چنین بود احتمالاً نتیجه می‌گیریم که (۱) تکان جعبه کافی و شدید نبوده است و (۲) اینکه شخصی بادقت سکه‌ها را بصورت "خط" درون جعبه قرار داده است. این مثال ساده دو نکته مهم را نشان می‌دهد:

\* سیستم را می‌توان با تعداد بسیار زیادی از میکروحالتها به احتمال یکسان توصیف کرد.

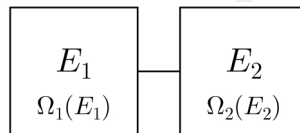
\* آنچه شما در واقع اندازه گیری می کنید یک ویژگی از وضعیت ماکروحالت سیستم است. ماکروحالتها با احتمال یکسان قابل بررسی نیست، چرا که مقادیر مختلف ماکروحالتها مربوط به تعداد مختلف میکروحالتهاست.

سیستم های حرارتی بسیار شبیه مثال بالا رفتار می کنند. برای تعیین یک میکروحالت از یک سیستم حرارتی، نیاز به دانستن پیکربندیهای میکروسکوپی هر اتم (مانند مکان، سرعت و انرژی) در سیستم است. از طرف دیگر، ماکروحالتهای یک سیستم حرارتی فقط با دادن خواص ماکروسکوپی سیستم مانند فشار، انرژی کل یا حجم مشخص می شوند. پیکربندی ماکروسکوپی یک گاز با فشار ۱۰۵ پاسگال در حجم یک متر مکعب می تواند شامل تعداد بسیار زیادی میکروحالت باشد.

در بخش بعدی ما قصد داریم تعریفی آماری از دما ارائه بدهیم که بر اساس این ایده است که یک سیستم حرارتی می تواند تعداد زیادی میکروحالت با احتمال یکسان داشته باشد در حالیکه شما تنها قادر به اندازه گیری ماکروحالتهای سیستم می باشید. در اینجا ما قصد نداریم نگران آنچه که میکروحالتهای سیستم در واقع هستند باشیم. ما به سادگی می خواهیم وجود میکروحالتها را بررسی کنیم و بگوییم که اگر سیستمی دارای انرژی  $E$  باشد، می توان آن (سیستم) را در هر یک از  $\Omega(E)$  به احتمال یکسان قرار داد که در آن  $\Omega(E)$  یک عدد خیلی بزرگ است.

## ۴.۱ یک تعریف آماری از دما

به مثال ۱ بر می گردیم و دو سیستم بزرگ که فقط انرژی با هم مبادله می کنند را بررسی می کنیم (شکل زیر را ببینید).



دو سیستم در تماس حرارتی با هم هستند در حالیکه بطور حرارتی از محیط اطراف شان ایزوله شده اند. سیستم اول انرژی  $E_1$  دارد و سیستم دوم انرژی  $E_2$  دارد. انرژی نهایی،  $E = E_1 + E_2$ ، فرض می شود ثابت باشد چون دو سیستم در تعادل هیچ انرژی را نمی توانند مبادله کنند. هر یک از سیستمها می تواند در تعدادی از میکروحالتهای ممکن باشند. تعداد میکروحالتها یک عدد بسیار بزرگ ترکیبی است اما نمی خواهیم درباره جزئیات تعداد حالتها نگران باشیم.

فرض کنید که سیستم اول می تواند در هر یک از میکروحالتهای  $\Omega_1(E_1)$  باشد و سیستم دوم می تواند در هر یک از میکروحالتهای  $\Omega_2(E_2)$  باشد. بنابراین کل سیستم می تواند در هر یک از میکروحالتهای  $\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$  باشد. سیستم ها قادر به تبادل انرژی با یکدیگر هستند و فرض می کنیم که آنها به مدت زمان کافی به یکدیگر متصل شده اند تا به تعادل حرارتی برسند. یعنی  $E_1$  و  $E_2$  مقدار ثابتی شده اند. یک سیستم با انتخاب پیکربندی ماکروسکوپی مشخص می شود که تعداد حالتها را ماکزیمم کند. این ایده اصلی فرضها زیر است:

\* هر یک از میکروحالتهای ممکن سیستم، احتمال اشغال یکسانی دارند.

\* دینامیک های داخلی سیستم چنان می باشد که میکروحالتهای سیستم بطور پیوسته تغییر می کند.

\* با توجه به زمان کافی، سیستم می‌تواند تمامی میکروحالت‌های سیستم را جستجو و یک زمان یکسانی را در هر یک از آنها سپری کند (فرضیه ارگودیک).

فرضه‌های بالا اشاره می‌کنند که سیستم در محتمل‌ترین پیکربندی یافت می‌شود که بوسیله بیشترین میکروحالت‌ها توصیف شود. سیستم‌های ما بزرگ هستند و از این رو ما می‌توانیم از ریاضی برای مطالعه خواص آنها استفاده کنیم. بنابراین می‌توانیم تغییرات بینهایت کوچک در انرژی یکی از سیستم اعمال کنیم و ببینیم چه اتفاقی می‌افتد. بنابراین ما می‌توانیم بصورت زیر عبارت  $\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$  را نسبت به  $E_1$  ماکزیمم کنیم. یعنی

$$\frac{d}{dE_1}\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2) = 0$$

که داریم

$$\frac{d\Omega_1(E_1)}{dE_1}\Omega_2(E_2) + \Omega_1(E_1)\frac{d\Omega_2(E_2)}{dE_1} = 0$$

از آنجایی که  $E (= E_1 + E_2)$  در حالت تعادل مقدار ثابت دارد. پس

$$0 = dE_1 + dE_2 \Rightarrow dE_1 = -dE_2$$

بدین ترتیب رابطه‌ی دیفرانسیلی حالتها برابر خواهد بود با

$$\frac{d\Omega_1(E_1)}{dE_1}\Omega_2(E_2) - \Omega_1(E_1)\frac{d\Omega_2(E_2)}{dE_2} = 0 \Rightarrow \frac{d\Omega_1(E_1)}{dE_1}\Omega_2(E_2) = \Omega_1(E_1)\frac{d\Omega_2(E_2)}{dE_2}$$

اگر دو طرف رابطه بالا را بر  $\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$  تقسیم کنیم داریم

$$\frac{1}{\Omega_1(E_1)}\frac{d\Omega_1(E_1)}{dE_1} = \frac{1}{\Omega_2(E_2)}\frac{d\Omega_2(E_2)}{dE_2} \Rightarrow \frac{d}{dE_1}\ln\Omega_1(E_1) = \frac{d}{dE_2}\ln\Omega_2(E_2)$$

این شرط محتمل‌ترین انحراف انرژی بین دو سیستم را تعریف می‌کند. بنابراین سیستم‌هایی مجاز به مبادله انرژی هستند که تعداد کل میکروحالتها را به مقدار ماکزیمم برسانند. این انحراف انرژی معمولاً "در دمای یکسان بودن" نامیده می‌شود و  $\ln\Omega(E)/dE$  را با  $T$  شناسائی می‌کنیم (بطوریکه  $T_1 = T_2$ ). دمای  $T$  را بصورت زیر تعریف می‌کنیم،

$$\frac{1}{k_B T} = \frac{d}{dE}\ln\Omega(E),$$

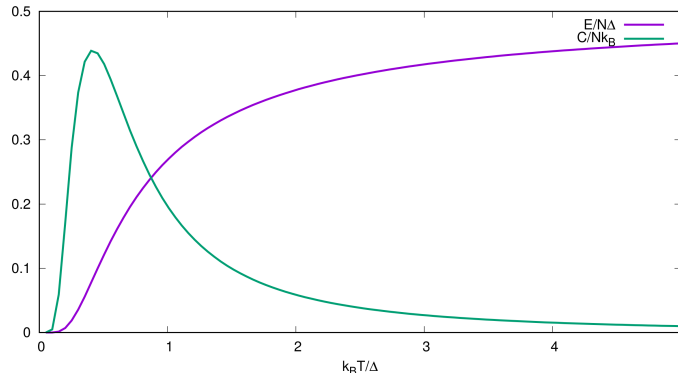
که  $k_B$  ثابت بولتزمن است که بصورت زیر داده می‌شود

$$k_B = 1/3807 \times 10^{-23} \text{JK}^{-1}$$

مثال ۲ (سیستم دو حالته): در یک سیستم  $N$  ذره‌ای، فرض می‌شود که هر ذره می‌تواند دو انرژی صفر یا انرژی  $\Delta$  را در حالت پایه داشته باشد. انرژی نهایی سیستم برابر است با  $E = m\Delta$  که  $m$  تعداد ذرات با انرژی  $\Delta$  می‌باشد. الف) تعداد حالت‌های  $\Omega$  با انرژی  $E$  را بدست آورید. ب) اگر سیستم در تعادل گرمایی با منبع گرمایی در دمای  $T$  باشد، انرژی نهایی سیستم را بر حسب دما بدست آورید. ج) ظرفیت گرمایی سیستم را بدست آورید.

تعداد حالت‌های سیستم با رابطه ترکیبی زیر بدست می‌آید،

$$\Omega(E) = \binom{N}{m} = \frac{N!}{m!(N-m)!}$$



که در آن  $m = E/\Delta$  آنتروپی سیستم برابر است با

$$\frac{S}{k_B} = \ln \Omega(E) = k_B \{ \ln N! - \ln m! - \ln(N-m)! \}$$

با فرض اینکه  $N$  و  $m$  اعداد بزرگی هستند می‌توان از فرمول استرلینگ برای ساده کردن لگاریتم‌ها استفاده کرد.

$$\frac{S}{k_B} = \ln \Omega(E) = k_B \{ N \ln N - N - m \ln m + m - (N-m) \ln(N-m) + (N-m) \}$$

اگر  $m = E/\Delta$  بنابراین

$$\frac{S}{k_B} = \left\{ N \ln N - N - \left( \frac{E}{\Delta} \right) \ln \left( \frac{E}{\Delta} \right) + \left( \frac{E}{\Delta} \right) - \left( N - \frac{E}{\Delta} \right) \ln \left( N - \frac{E}{\Delta} \right) + \left( N - \frac{E}{\Delta} \right) \right\}$$

با استفاده از تعریف دما در میکروکانونیک

$$\frac{1}{T} = k_B \frac{d}{dE} \ln \Omega(E) = \frac{dS}{dE}$$

از  $\ln \Omega$  بر حسب انرژی مشتق می‌گیریم

$$\frac{1}{k_B T} = \left\{ - \left( \frac{1}{\Delta} \right) \ln \left( \frac{E}{\Delta} \right) - \left( \frac{1}{\Delta} \right) + \left( \frac{1}{\Delta} \right) + \left( \frac{1}{\Delta} \right) \ln \left( N - \frac{E}{\Delta} \right) + \left( \frac{1}{\Delta} \right) - \left( \frac{1}{\Delta} \right) \right\}$$

و

$$\frac{1}{k_B T} = \left\{ - \left( \frac{1}{\Delta} \right) \ln \left( \frac{E}{\Delta} \right) + \left( \frac{1}{\Delta} \right) \ln \left( N - \frac{E}{\Delta} \right) \right\}$$

اگر طرفین را در یک  $\Delta$  ضرب کنیم

$$\frac{\Delta}{k_B T} = \ln \left( \frac{N\Delta - E}{E} \right) \Rightarrow e^{\Delta/k_B T} = \frac{N\Delta - E}{E} \Rightarrow E = \frac{N\Delta}{1 + e^{\Delta/k_B T}}$$

نمودار  $E/N\Delta$  بر حسب  $k_B T/\Delta$  در شکل بالا داده شده است. ظرفیت گرمایی برابر است با

$$C = \frac{dE}{dT} = N \frac{\Delta^2}{k_B T^2} \frac{e^{\Delta/k_B T}}{(1 + e^{\Delta/k_B T})^2} \Rightarrow C = N k_B \left( \frac{\Delta}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\Delta/k_B T}}{(1 + e^{\Delta/k_B T})^2}$$

نمودار  $C/Nk_B$  بر حسب  $k_B T/\Delta$  در شکل بالا داده شده است.

مثال ۳ (مدل انیشتن): سیستمی از  $N$  اتم تشکیل شده است که هر اتم آزادانه حول نقطه‌ی تعادلش در هر سه جهت با فرکانس  $\omega$  نوسان می‌کند. بنابراین سیستم  $N$  اتمی دارای  $3N$  نوسانات هارمونیک با فرکانسهای طبیعی و یکسان  $\omega$  است. انرژی یک نوسانگر هارمونیک با فرکانس طبیعی  $\omega$  می‌تواند فقط مقادیر گسسته  $n\hbar\omega$  با  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$  را داشته باشد که  $\hbar = h/2\pi$  و ثابت پلانک و برابر  $J.s$   $10^{-34} \times 10^{55}$  است. الف) تعداد حالت‌های سیستم را بدست آورید. ب) انرژی سیستم و ظرفیت گرمایی آن را محاسبه کنید.



اگر انرژی سیستم  $E$  باشد آنرا می‌توان بوسیله  $n = E/\hbar\omega$  کوانتا توصیف کرد. این کوانتاها در میان  $3N$  مد نوسانی توزیع می‌شوند. مانند شکل بالا در اینجا مسئله محاسبه تعداد راه‌های قرار گرفتن  $n$  کوانتا (حفره‌های تشخیص ناپذیر) در میان  $3N$  مد نوسانی (چوب خط‌های تشخیص پذیر) است. پیکربندی شکل بالا را می‌توان اینگونه توصیف کرد که سه تا کوانتای سمت چپ به مد اول اختصاص داده می‌شوند. دوتا کوانتای بعدی به مد دوم اختصاص داده می‌شود. هیچ کوانتایی به مد سوم اختصاص نمی‌یابد و الی آخر.

$$\Omega(E) = \binom{3N+n}{3N} = \frac{(3N+n)!}{(3N)!n!} = \frac{(3N+E/\hbar\omega)!}{(3N)!(E/\hbar\omega)!}$$

آنترپی سیستم برابر است با

$$\frac{S}{k_B} = \ln \Omega(E) = \ln \frac{(3N+n)!}{(3N)!n!} = \ln(3N+n)! - \ln(3N)! - \ln n!$$

با استفاده از تقریب استرلینگ داریم

$$\frac{S}{k_B} = (3N+n) \ln(3N+n) - (3N+n) - (3N) \ln(3N) + (3N) - n \ln n + n$$

$$\frac{S}{k_B} = \left(3N + \frac{E}{\hbar\omega}\right) \ln \left(3N + \frac{E}{\hbar\omega}\right) - \left(3N + \frac{E}{\hbar\omega}\right) - (3N) \ln(3N) + (3N) - \left(\frac{E}{\hbar\omega}\right) \ln \left(\frac{E}{\hbar\omega}\right) + \left(\frac{E}{\hbar\omega}\right)$$

با استفاده از تعریف دما در میکروکانونیک

$$\frac{1}{T} = k_B \frac{d}{dE} \ln \Omega(E) = \frac{dS}{dE}$$

از  $\ln \Omega$  بر حسب انرژی مشتق می‌گیریم

$$\frac{1}{k_B T} = \left\{ \left(\frac{1}{\hbar\omega}\right) \ln \left(3N + \frac{E}{\hbar\omega}\right) + \left(\frac{1}{\hbar\omega}\right) - \left(\frac{1}{\hbar\omega}\right) - \left(\frac{1}{\hbar\omega}\right) \ln \left(\frac{E}{\hbar\omega}\right) - \left(\frac{1}{\hbar\omega}\right) + \left(\frac{1}{\hbar\omega}\right) \right\}$$

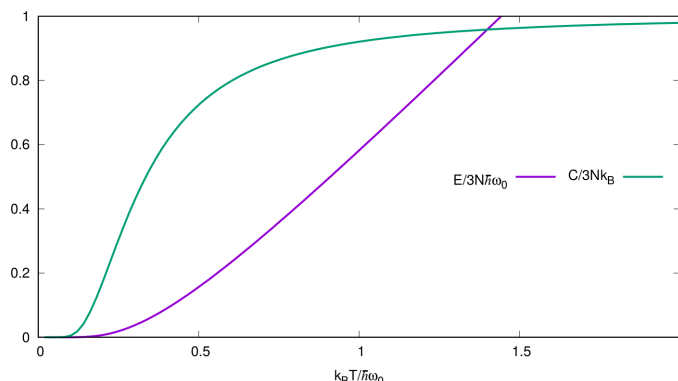
و

$$\frac{\hbar\omega}{k_B T} = \ln \left( \frac{3N\hbar\omega + E}{E} \right) \Rightarrow E = \frac{3N\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$$

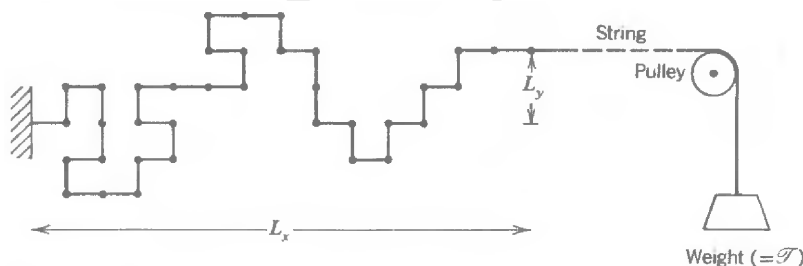
نمودار  $E/3N\hbar\omega$  بر حسب  $k_B T/\hbar\omega$  در شکل پایین داده شده است. ظرفیت گرمایی برابر است با

$$C = \frac{dE}{dT} = 3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2}$$





نمودار  $C/3Nk_B$  برحسب  $k_B T/\hbar\omega_0$  در شکل پایین داده شده است. مثال ۴ (مدل پلیمری): هر زنجیره پلیمری از  $N$  واحد (monomer units) بطول  $a$  تشکیل شده است. یک طرف زنجیره پلیمری در یک نقطه بعنوان مرکز مختصات ثابت شده است و به طرف دیگر آن نیروی خارجی  $\mathcal{T}$  موازی با محور  $x$  اعمال می‌شود. در مدل پلیمری هر واحد از زنجیره مجاز به قرار گرفتن در هر دو جهت موازی و پادموازی با محور  $x$  را دارد و مقدار انرژی صفر به این دو سمتگیری نسبت داده می‌شود. بعلاوه هر واحد از زنجیره امکان قرار گرفتن در جهتهای عمود بر محور  $x$  یعنی  $+y$  و  $-y$  را نیز دارد. بطوریکه برای هر واحد عمودی یک انرژی مثبت  $\epsilon$  اختصاص داده می‌شود. در اینجا فرض می‌کنیم که زنجیره پلیمری آرایش دوبعدی در صفحه  $xy$  دارد و از امتداد  $z$  برای سادگی صرفه نظر می‌کنیم. در اینجا  $N_x^+$  و  $N_x^-$  به ترتیب تعداد واحدهای در امتداد  $+x$  و  $-x$  است و بطور مشابه  $N_y^+$  و  $N_y^-$  تعداد واحدهای در امتداد  $+y$  و  $-y$  است. الف) آنتروپی زنجیره پلیمری را بصورت تابعی از تعداد واحدهای پلیمری،  $N$ ، انرژی واحدها،  $U$ ، طول زنجیره پلیمری در امتداد محور  $x$  (یعنی  $L_x$ ) و طول در امتداد محور  $y$  (یعنی  $L_y$ ) بدست آورید. ب)  $U$  و  $L_x$  را برحسب دما بدست آورید. ج) ظرفیت گرمایی مدل پلیمری را بدست آورید.



تعداد واحدها

$$N_x^+ + N_x^- + N_y^+ + N_y^- = N$$

انرژی واحدها

$$U = (N_y^+ + N_y^-)\epsilon$$

طول در امتداد محور  $x$

$$L_x = (N_x^+ - N_x^-)a$$

و طول در امتداد محور  $y$

$$L_y = (N_y^+ - N_y^-)a$$

از عبارتهای بالا داریم

$$N_x^+ = \frac{1}{4} \left( N - \frac{U}{\epsilon} + \frac{L_x}{a} \right)$$

$$N_x^- = \frac{1}{\Psi} \left( N - \frac{U}{\epsilon} - \frac{L_x}{a} \right)$$

$$N_y^+ = \frac{1}{\Psi} \left( \frac{U}{\epsilon} + \frac{L_y}{a} \right)$$

$$N_y^- = \frac{1}{\Psi} \left( \frac{U}{\epsilon} - \frac{L_y}{a} \right)$$

تعداد پیکربندی‌هایی که زنجیره پلیمری می‌تواند داشته باشد بصورت زیر داده می‌شود،

$$\Omega(U, L_x, L_y, N) = \frac{N!}{N_x^+! N_x^-! N_y^+! N_y^-!}$$

آنترپی سیستم برابر است با

$$\frac{S}{k_B} = \ln N! - \ln N_x^+! - \ln N_x^-! - \ln N_y^+! - \ln N_y^-!$$

با استفاده از تقریب استرلینگ داریم

$$\frac{S}{k_B} = N \ln N - N - N_x^+ \ln N_x^+ + N_x^+ - N_x^- \ln N_x^- + N_x^- - N_y^+ \ln N_y^+ + N_y^+ - N_y^- \ln N_y^- + N_y^-$$

از آنجاییکه  $N_x^+ + N_x^- + N_y^+ + N_y^- = N$  بنابراین

$$\frac{S}{k_B} = N \ln N - N_x^+ \ln N_x^+ - N_x^- \ln N_x^- - N_y^+ \ln N_y^+ - N_y^- \ln N_y^-$$

و

$$\begin{aligned} \frac{S}{k_B} &= N \ln N - \frac{1}{\Psi} \left( N - \frac{U}{\epsilon} + \frac{L_x}{a} \right) \ln \frac{1}{\Psi} \left( N - \frac{U}{\epsilon} + \frac{L_x}{a} \right) \\ &\quad - \frac{1}{\Psi} \left( N - \frac{U}{\epsilon} - \frac{L_x}{a} \right) \ln \frac{1}{\Psi} \left( N - \frac{U}{\epsilon} - \frac{L_x}{a} \right) - \frac{1}{\Psi} \left( \frac{U}{\epsilon} + \frac{L_y}{a} \right) \ln \frac{1}{\Psi} \left( \frac{U}{\epsilon} + \frac{L_y}{a} \right) \\ &\quad - \frac{1}{\Psi} \left( \frac{U}{\epsilon} - \frac{L_y}{a} \right) \ln \frac{1}{\Psi} \left( \frac{U}{\epsilon} - \frac{L_y}{a} \right) \end{aligned}$$

برای محاسبه کشش طناب در امتداد  $x$  و  $y$  از روابط زیر استفاده می‌کنیم،

$$-\frac{\mathcal{F}_x}{T} = \frac{\partial S}{\partial L_x} \Rightarrow -\frac{\mathcal{F}_x}{k_B T} = \frac{\partial}{\partial L_x} \left( \frac{S}{k_B} \right)$$

$$-\frac{\mathcal{F}_y}{T} = \frac{\partial S}{\partial L_y} \Rightarrow -\frac{\mathcal{F}_y}{k_B T} = \frac{\partial}{\partial L_y} \left( \frac{S}{k_B} \right)$$

از آنجاییکه  $\mathcal{F}_y = 0$  است بنابراین

$$\frac{\partial S}{\partial L_y} = 0 \Rightarrow -\frac{1}{\Psi a} \ln \left( \frac{U/\epsilon + L_y/a}{U/\epsilon - L_y/a} \right) = 0 \Rightarrow \frac{U/\epsilon + L_y/a}{U/\epsilon - L_y/a} = 1 \Rightarrow L_y = 0$$

برای  $L_y = 0$  آنترپی بصورت زیر داده می‌شود

$$\begin{aligned} \frac{S}{k_B} &= N \ln N - \frac{1}{\Psi} \left( N - \frac{U}{\epsilon} + \frac{L_x}{a} \right) \ln \frac{1}{\Psi} \left( N - \frac{U}{\epsilon} + \frac{L_x}{a} \right) \\ &\quad - \frac{1}{\Psi} \left( N - \frac{U}{\epsilon} - \frac{L_x}{a} \right) \ln \frac{1}{\Psi} \left( N - \frac{U}{\epsilon} - \frac{L_x}{a} \right) - \left( \frac{U}{\epsilon} \right) \ln \frac{1}{\Psi} \left( \frac{U}{\epsilon} \right) \end{aligned}$$

از آنجاییکه  $\mathcal{T}_x = \mathcal{T}$  است بنابراین

$$-\frac{\mathcal{T}}{k_B T} = \frac{\partial}{\partial L_x} \left( \frac{S}{k_B} \right) \Rightarrow \frac{\mathcal{T}}{k_B T} = \ln \left( \frac{N - U/\epsilon + L_x/a}{N - U/\epsilon - L_x/a} \right) \Rightarrow \frac{U}{\epsilon} = N - \frac{L_x}{a} \coth \left( \frac{a\mathcal{T}}{k_B T} \right)$$

بطور مشابه می‌توان تغییرات آنتروپی نسبت به انرژی را بدست آورد،

$$\frac{1}{k_B T} = \frac{\partial}{\partial E} \left( \frac{S}{k_B} \right) \Rightarrow \frac{\mathcal{T}}{k_B T} = \ln \frac{1}{\mathcal{T}} \left( N - \frac{U}{\epsilon} + \frac{L_x}{a} \right) + \ln \frac{1}{\mathcal{T}} \left( N - \frac{U}{\epsilon} - \frac{L_x}{a} \right) - \ln \frac{1}{\mathcal{T}} \left( \frac{U}{\epsilon} \right)^2$$

و

$$\frac{\mathcal{T}}{k_B T} = \ln \left( \frac{\left( N - \frac{U}{\epsilon} \right)^2 - \left( \frac{L_x}{a} \right)^2}{\left( \frac{U}{\epsilon} \right)^2} \right) \Rightarrow \frac{L_x}{a} = N \frac{\sinh \left( \frac{a\mathcal{T}}{k_B T} \right)}{e^{-\epsilon/k_B T} + \cosh \left( \frac{a\mathcal{T}}{k_B T} \right)}$$

و انرژی سیستم بر حسب دما بصورت زیر داده می‌شود،

$$\frac{U}{\epsilon} = N \left( 1 - \frac{\cosh \left( \frac{a\mathcal{T}}{k_B T} \right)}{e^{-\epsilon/k_B T} + \cosh \left( \frac{a\mathcal{T}}{k_B T} \right)} \right) = N \left( 1 - \frac{\cosh(\beta a \mathcal{T})}{e^{-\beta \epsilon} + \cosh(\beta a \mathcal{T})} \right),$$

که  $\beta = 1/k_B T$  است. ظرفیت گرمایی بصورت زیر داده می‌شود،

$$C = \frac{dU}{dT} = \frac{d\beta}{dT} \frac{dU}{d\beta} = (k_B \beta^2) N \frac{d}{d\beta} \left( \frac{\cosh(\beta a \mathcal{T})}{e^{-\beta \epsilon} + \cosh(\beta a \mathcal{T})} \right).$$

## ۵.۱ آنسامبل‌ها

ما از احتمال برای توصیف سیستم‌های حرارتی استفاده می‌کنیم و رویکرد ما تکرار دوباره و دوباره یک آزمایش برای اندازه‌گیری یک ویژگی از یک سیستم است، زیرا ما نمی‌توانیم خواص میکروسکوپی (توصیف شده بوسیله میکرواحالتها) را کنترل کنیم. در تلاش برای رسمیت دادن به این موضوع، گیبس در سال ۱۸۷۸ مفهومی به نام آنسامبل (ensemble) را معرفی کرد. این ایده‌آل سازی است که درست کردن یک تعداد بزرگی از فتوکپی‌های "photocopies" ذهنی از سیستم را بررسی می‌کند. سه آنسامبل اصلی وجود دارد که در فیزیک حرارتی به کار می‌روند:

(۱) آنسامبل میکروکانونی (microcanonical ensemble): آنسامبلی از سیستم‌ها می‌باشد که هر یک از سیستم‌ها انرژی ثابتی دارند.

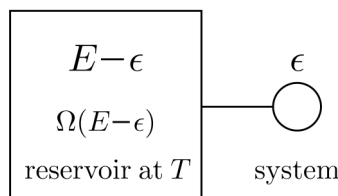
(۲) آنسامبل کانونی (canonical ensemble): آنسامبلی از سیستم‌ها می‌باشد که هر سیستمی می‌تواند انرژی خود را با یک منبع بزرگ گرما مبادله کند. این مبادله گرما، همانطور که خواهیم دید، دمای سیستم را کمیت ثابتی می‌کند.

(۳) آنسامبل کانونی بزرگ (grand canonical ensemble): آنسامبلی از سیستم‌ها می‌باشد که هر سیستمی می‌تواند انرژی و ذرات را با یک منبع بزرگ مبادله کنند.

در بخش بعدی، ما آنسامبل کانونی را با جزئیات بیشتری بررسی خواهیم کرد و از آن برای بدست آوردن احتمال یک سیستم با دمای ثابت در یک میکرواحالت خاص استفاده خواهیم کرد.

## ۶.۱ آنسامبل کانونی

ما دو سیستم جفت شده را مانند شکل زیر بررسی می‌کنیم که کما فی السابق می‌تواند مبادله انرژی کنند.



این دفعه، ما یکی از دو سیستم را بسیار بزرگ خواهیم ساخت، و آن را منبع می‌نامیم (که به عنوان حمام گرمایی شناخته می‌شود). این منبع بقدری بزرگ است که می‌توان از آن انرژی بسیار زیادی دریافت کرد ولی با این حال منبع در همان دما باقی بماند. سیستم دیگر کوچک است و به عنوان سیستم تحت بررسی شناخته می‌شود. منبع انرژی  $E - \epsilon$  و سیستم انرژی  $\epsilon$  خواهند گرفت. این وضعیت که سیستمی در تماس حرارتی با یک منبع بزرگ است به عنوان آنسامبل کانونی شناخته می‌شود. احتمال اینکه انرژی سیستم  $\epsilon$  باشد متناسب با تعداد میکروحالت‌های قابل دسترس منبع ضربدر تعداد میکروحالت‌های قابل دسترس سیستم است.

$$P(\epsilon) = \Omega(E - \epsilon) \times 1$$

از آنجایی که  $\epsilon \ll E$  و  $\frac{d}{dE} \ln \Omega(E) = \frac{1}{k_B T}$  است، می‌توان عبارت  $\Omega(E - \epsilon)$  را برحسب  $\epsilon$  بصورت زیر بسط داد،

$$\ln \Omega(E - \epsilon) = \ln \Omega(E) - \frac{d}{dE} \ln \Omega(E) \epsilon + \dots$$

$$\ln \Omega(E - \epsilon) = \ln \Omega(E) - \frac{\epsilon}{k_B T} + \dots$$

که  $T$  دمای منبع می‌باشد. اگر در عبارت بالا خودمان را به دو جمله اول از بسط محدود کنیم و کمیت  $e^{\ln \Omega(E - \epsilon)}$  را بدست آوریم

$$e^{\ln \Omega(E - \epsilon)} = e^{\ln \Omega(E) - \epsilon/k_B T}$$

$$\Omega(E - \epsilon) = \Omega(E) e^{-\epsilon/k_B T}$$

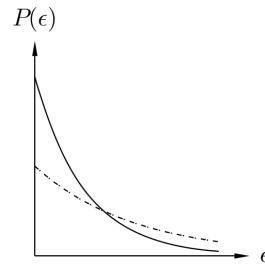
احتمال اینکه انرژی سیستم  $\epsilon$  باشد متناسب است با

$$P(\epsilon) \propto e^{-\epsilon/k_B T}.$$

اگرچه دمای سیستم،  $T$ ، مقدار ثابتی دارد اما انرژی آن،  $\epsilon$ ، ثابت نیست و بوسیله توزیع بالا مشخص و کنترل می‌شود. نمودار زیر نشان می‌دهد که چگونه دما می‌تواند توزیع‌های متفاوتی را به سیستم اعمال کند، توزیع بالا بعنوان توزیع بولتزمن (Boltzmann distribution) یا توزیع کانونی (canonical distribution) شناخته می‌شود که خط‌چین مربوط به توزیعی با دمای بالاتر است. جمله  $e^{-\epsilon/k_B T}$  بصورت فاکتور بولتزمن (Boltzmann factor) شناخته می‌شوند.

از ویژگی هر تابع توزیع، نرمال بودن آن می‌باشد. اگر یک سیستم در تماس با یک منبع، یک میکروحالت،  $r$ ، با انرژی  $E_r$  داشته باشد، تابع توزیع بصورت زیر داده می‌شود

$$P(E_r) = \frac{e^{-E_r/k_B T}}{\sum_i e^{-E_i/k_B T}}$$



که جمع در مخرج نرمال بودن تابع توزیع را تضمین می‌کند که آنرا تابع پارش (partition function) می‌نامند و با  $Z$  نمایش می‌دهند،

$$Z = \sum_i e^{-E_i/k_B T}.$$

مثال ۵ (سیستم دو حالت): یک سیستم  $N$  ذره‌ای را در نظر بگیرید که با منبع گرمایی در دمای  $T$  در تعادل گرمایی باشد. فرض می‌شود که هر ذره می‌تواند دو انرژی صفر یا انرژی  $\Delta$  را در حالت پایه داشته باشد. الف) تابع پارش سیستم  $N$  ذره‌ای را بدست آورید. ب) انرژی نهایی سیستم را بر حسب دما بدست آورید. ج) ظرفیت گرمایی سیستم را بدست آورید. تابع پارش هر ذره مستقل از ذره دیگر است پس کافی است تابع پارش یک ذره را بدست آورده و آنرا برای سیستم  $N$  ذره‌ای به توان  $N$  برسانیم (تابع پارش کمیتی شدتی است پس تابع پارش نهایی برابر با حاصلضرب تابع پارش تک تک ذرات در یکدیگر است). یعنی

$$Z = z^N = \left( \sum_i e^{-E_i/k_B T} \right)^N = (1 + e^{-\Delta/k_B T})^N,$$

که  $z$  کوچک تابع پارش تک ذره است و  $Z$  بزرگ تابع پارش سیستم  $N$  ذره‌ای است. متوسط انرژی سیستم  $N$  ذره‌ای برابر با مجموع متوسط انرژی هر ذره است. یعنی

$$\begin{aligned} \langle E \rangle = E &= N \frac{\sum_i E_i e^{-E_i/k_B T}}{\sum_i e^{-E_i/k_B T}} \\ &= N \frac{\Delta e^{-\Delta/k_B T}}{1 + e^{-\Delta/k_B T}} = \frac{N \Delta}{e^{\Delta/k_B T} + 1} \end{aligned}$$

ظرفیت گرمایی سیستم برابر است با

$$C = \frac{dE}{dT} = N \frac{\Delta^2}{k_B T^2} \frac{e^{\Delta/k_B T}}{(1 + e^{\Delta/k_B T})^2} \Rightarrow C = N k_B \left( \frac{\Delta}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\Delta/k_B T}}{(1 + e^{\Delta/k_B T})^2}.$$

مثال ۶ (مدل انیشتن): سیستمی از  $N$  اتم با منبع گرمایی در دمای  $T$  در تعادل گرمایی است. هر اتم آزادانه حول نقطه‌ی تعادلش در هر سه جهت با فرکانس  $\omega_0$  نوسان می‌کند. هر اتم می‌تواند مقادیر گسسته انرژی  $n\hbar\omega_0$  با  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$  را در حالت پایه داشته باشد. الف) تابع پارش سیستم  $N$  ذره‌ای را بدست آورید. ب) انرژی سیستم  $N$  ذره را بدست آورید. ج) ظرفیت گرمایی سیستم  $N$  ذره‌ای محاسبه کنید. تابع پارش نهایی سیستم (یعنی  $Z$  بزرگ) برابر است با تابع پارش یک اتم در یک بعد (یعنی  $z$  کوچک) به توان  $3N$  که  $N$  تعداد اتم‌ها و ۳ تعداد درجات نوسانات فضایی است. پس

$$Z = z^{3N} = \left( \sum_{n=0}^{\infty} e^{-E_n/k_B T} \right)^{3N} = \left( \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\hbar\omega_0/k_B T} \right)^{3N} = \left( \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega_0/k_B T}} \right)^{3N},$$

از سری توانی می‌دانیم که

$$\frac{1}{1-x} = \sum_{n=0}^{\infty} x^n$$

که  $|x| < 1$  است. بنابراین با استفاده از سری توانی داریم

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\hbar\omega_0/k_B T} = \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega_0/k_B T}}.$$

متوسط انرژی سیستم  $N$  اتمی برابر با مجموع متوسط انرژی هر اتم در سه جهت نوسانی است. یعنی

$$\langle E \rangle = E = 3N \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\hbar\omega_0 e^{-n\hbar\omega_0/k_B T}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\hbar\omega_0/k_B T}} = 3N\hbar\omega_0 \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-n\hbar\omega_0/k_B T}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\hbar\omega_0/k_B T}}$$

از سری توانی می‌توان اتحادهای مختلفی بدست آورد. برای مثال اینجا از طرفین یک سری توانی نسبت به  $x$  مشتق می‌گیریم. یعنی

$$\frac{d}{dx} \sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{d}{dx} \left( \frac{1}{1-x} \right)$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} n x^{n-1} = \frac{1}{(1-x)^2}$$

طرفین را در یک  $x$  ضرب کنیم، پس

$$\sum_{n=0}^{\infty} n x^n = \frac{x}{(1-x)^2}.$$

بدین ترتیب صورت و مخارج کسر در محاسبه انرژی برابر است با

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\hbar\omega_0/k_B T} = \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega_0/k_B T}}$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-n\hbar\omega_0/k_B T} = \frac{e^{-\hbar\omega_0/k_B T}}{(1 - e^{-\hbar\omega_0/k_B T})^2}$$

و

$$\langle E \rangle = E = 3N\hbar\omega_0 \frac{e^{-\hbar\omega_0/k_B T}}{1 - e^{-\hbar\omega_0/k_B T}} = 3N\hbar\omega_0 \frac{1}{e^{\hbar\omega_0/k_B T} - 1}$$

ظرفیت گرمایی برابر است با

$$C = \frac{dE}{dT} = 3Nk_B \left( \frac{\hbar\omega_0}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega_0/k_B T}}{(e^{\hbar\omega_0/k_B T} - 1)^2}.$$

مثال ۷ (سیستم  $n$  حالت): یک سیستم  $N$  ذره‌ای را در نظر بگیرید که با منبع گرمایی در دمای  $T$  در تعادل گرمایی باشد. فرض می‌شود که هر ذره می‌تواند  $n$  حالت انرژی بصورت  $0, \epsilon, 2\epsilon, \dots, n\epsilon$  را در حالت پایه داشته باشد. الف) تابع پارش سیستم  $N$  ذره‌ای را بدست آورید. ب) انرژی نهایی سیستم را بر حسب دما بدست آورید. ج) ظرفیت گرمایی سیستم را بدست آورید. د) تابع پارش سیستم  $N$  ذره‌ای برابر است با

$$Z = z^N = \left( \sum_i e^{-E_i/k_B T} \right)^N = (1 + e^{-\epsilon/k_B T} + e^{-2\epsilon/k_B T} + \dots + e^{-n\epsilon/k_B T})^N,$$

در ادامه اتحاد زیر را بررسی کنیم

$$\sum_{k=0}^n x^k = \frac{1-x^{n+1}}{1-x}$$

با استفاده از تعریف سری توانی داریم

$$\frac{1}{1-x} = \sum_{k=0}^{\infty} x^k = \sum_{k=0}^n x^k + \sum_{k=n+1}^{\infty} x^k.$$

اینجا قصد داریم سری

$$\sum_{k=n+1}^{\infty} x^k$$

را دوباره با یک سری توانی نمایش دهیم. برای همین منظور صورت و مخرج بالا را در  $x^{n+1}$  ضرب و تقسیم می‌کنیم،

$$\sum_{k=n+1}^{\infty} x^k = x^{n+1} x^{-(n+1)} \sum_{k=n+1}^{\infty} x^k = x^{n+1} \sum_{k=n+1}^{\infty} x^{k-(n+1)}$$

اگر  $m = k - (n + 1)$  باشد. شروع سری بر حسب  $m$  از صفر خواهد بود و حد بالای آن تغییر نخواهد کرد. داریم

$$\sum_{k=n+1}^{\infty} x^k = x^{n+1} \sum_{m=0}^{\infty} x^m = \frac{x^{n+1}}{1-x}$$

بنابراین

$$\frac{1}{1-x} = \sum_{k=0}^n x^k + \sum_{k=n+1}^{\infty} x^k$$

$$\frac{1-x^{n+1}}{1-x} = \sum_{k=0}^n x^k$$

تابع پارش با استفاده از اتحاد بالا برابر است با

$$Z = \left( 1 + e^{-\epsilon/k_B T} + e^{-2\epsilon/k_B T} + \dots + e^{-n\epsilon/k_B T} \right)^N = \left( \frac{1 - e^{-(n+1)\epsilon/k_B T}}{1 - e^{-\epsilon/k_B T}} \right)^N$$

متوسط انرژی سیستم  $N$  ذره‌ای برابر با مجموع متوسط انرژی هر ذره است. یعنی

$$\langle E \rangle = E = N \epsilon \frac{\sum_{k=0}^n k e^{-k\epsilon/k_B T}}{\sum_{k=0}^n e^{-k\epsilon/k_B T}} = N \epsilon \frac{e^{-\epsilon/k_B T} (n e^{-(n+1)\epsilon/k_B T} - (n+1) e^{-n\epsilon/k_B T} + 1)}{(1 - e^{-\epsilon/k_B T})(1 - e^{-(n+1)\epsilon/k_B T})}$$

ظرفیت گرمایی سیستم برابر است با

$$C = \frac{dE}{dT} = N \epsilon \frac{d}{dT} \left( \frac{e^{-\epsilon/k_B T} (n e^{-(n+1)\epsilon/k_B T} - (n+1) e^{-n\epsilon/k_B T} + 1)}{(1 - e^{-\epsilon/k_B T})(1 - e^{-(n+1)\epsilon/k_B T})} \right).$$