物质的比热容

物质的比热容和热容量

单位质量的某种物质，温度升高一度或下降一度所吸收或放出的热量，被称为它的比热容(specific heat capacity)。国际单位为 $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$。

在热力学中, 常用的有定压比热容c_P和定容比热容c_V。定压比热容c_P是单位质量的物质在压力不变的条件下，温度升高或下降$1K$所吸收或放出的能量; 定容比热容c_V是单位质量的物质在容积（体积）不变的条件下，温度升高或下降$1K$吸收或放出的能量。

质量为 m 的系统的热容量(heat capacity)为 $C_V = mc_V$ 或 $C_P = mc_P$:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \tag{1}$$

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \tag{2}$$

其中E是内能（势能和动能的和），H是焓, T是温度, P是压力, V是体积。热容量的国际单位为$J \cdot K^{-1}$。

热容量的计算

根据 Boltzmann 分布定律，在温度T_0, 处于平衡状态的系统的能量分布为

$$p(E) = Q^{-1}W(E)e^{-\beta E}$$

其中 $W(E)$ 是具有能量 E 的微态数, $Q = \int W(E)e^{-\beta E}dE, \beta = 1/k_BT_0$。

将 $\ln p(E)$ 表示为平均值$\langle E\rangle = U$周围的泰勒级数:

$$\ln p(E) = \ln p(U) + \left(\frac{\partial \ln p(E)}{\partial E}\right)_{E=U}(E-U) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \ln p(E)}{\partial E^2}\right)_{E=U}(E-U)^2 + \cdots$$

根据熵(entropy)的定义$S(E) = k_B\ln W(E)$和热力学等式$(\partial S(E)/\,\partial E) = 1/T(E)$,

$$\begin{aligned}\frac{\partial \ln p(E)}{\partial E} &= \left(\frac{\partial \ln W(E)}{\partial E}\right) - \beta \\ &= \frac{1}{k_B}\frac{\partial \ln S(E)}{\partial E} - \beta = \frac{1}{k_B T(E)} - \frac{1}{k_B T_0}\end{aligned}$$

$$\frac{\partial^2 \ln p(E)}{\partial E^2} = -\frac{1}{k_B T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)$$

所以,

$$\ln p(E) = \ln p(U) - \frac{1}{2k_B T_0^2 C_V}(E-U)^2$$

即,

$$p(E) = p(U)e^{-\frac{(E-U)^2}{2k_B T_0^2 C_V}}$$

E服从高斯分布，其方差为$\sigma^2 = k_B T_0^2 C_V$。另一方面，我们知道$\sigma^2 = \langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2$。于是,

$$k_B T_0^2 C_V = \langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2 \tag{3}$$

类似地，

$$k_B T_0^2 C_P = \langle H^2\rangle - \langle H\rangle^2 \tag{4}$$

对于液体和固体， 在常温下，PV = Const， 所以,

$$k_B T_0^2 C_P = \langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2 \tag{5}$$

参考文献

Dill, Ken A., Sarina Bromberg. Molecular Driving Forces. Garland Science, 2003.