

Лекция 22

Теории теплоемкости Эйнштейна и Дебая (без вывода).

Вращательная и ядерная суммы по состояниям.

Лекция 21

μ - пространство. Распределения Максвелла по скоростям и Больцмана по энергиям.

Колебательные и вращательные суммы по состояниям.

Энтропия в каноническом ансамбле.
Найдите правильную формулу:

1 балла

1. $S = k \ln f(E)$

2. $S = -k \ln \overline{\rho(p, q)}$

3. $S = -k \ln \rho(p, q)$

4. $S = k \ln \rho(p, q)$

Характеристическая температура, θ .
Найдите правильное утверждение.

1 балла

1. Характеризует фазовое состояние системы
2. Всегда больше комнатной температуры
3. Характеризует расстояние между уровнями энергии
4. Характеризует расстояние между уровнями энергии, в джоулях !
5. Самая высокая поступательная температура – у поступательной энергии.

В системе А-В установилось фазовое равновесие жидкий раствор-пар и все химические равновесия. В паре обнаружены молекулы А, В, АВ и А₂В.

Сколько компонентов в системе?

2 балла

1. 2 компонента

2. 4 компонента

3. В паре 4 компонента, а в жидкости - 2 компонента.

4. 4 компонента, если пар идеальный газ

5. 4 компонента, если жидкость – идеальный раствор.

Число компонентов системы – это минимальное число независимых химических частиц, которое необходимо для описания состава всех фаз системы. Дополнительные химические равновесия уменьшают число компонентов. (IUPAC)

$$\mu_{AB} = \mu_A + \mu_B; \quad \mu_{A_2B} = 2\mu_A + \mu_B ?$$

$$n_{AB}^{\text{жсд}} d\mu_{AB} + n_{A_2B}^{\text{жсд}} d\mu_{A_2B} = 0 \quad (T, p = \text{const})$$

$$n_{AB}^{\text{жсд}} d \ln p_{AB} + n_{A_2B}^{\text{жсд}} d \ln p_{A_2B} = 0 \quad (T, p = \text{const})$$

$$n_{AB}^{\text{жсд}} = 2n_B^{\text{жсд}} - n_A^{\text{жсд}}; \quad n_{A_2B}^{\text{жсд}} = n_A^{\text{жсд}} - n_B^{\text{жсд}}$$

Средняя кинетическая энергия и средняя скорость молекул в идеальном газе.

Найдите верные утверждения!

1 балла

1. **Значительная доля молекул имеет энергию выше средней**
2. **Средняя скорость растет с увеличением массы**
3. **Средняя энергия растет с увеличением массы**

4.
$$\varepsilon_{cp} = \frac{m(\overline{V})^2}{2}$$

Для расчета суммы по состояниям Q существуют формулы (1) и (2)

$$Q = \int_{\mu} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} dpdq \quad (1), \quad Q = \sum_i z_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \quad (2)$$

1 балла

какой из них нужно пользоваться?

1. нужно воспользоваться формулой (1)
2. можно воспользоваться формулой (2), но лучше – формулой (1)
3. иногда верна формула (1), а иногда – формула (2)
4. формула (2) верна всегда, а формула (1) – только в особых случаях

**Чем мембранное равновесие отличается от фазового?
Найдите верные утверждения!**

2 балла

При мембранном равновесии :

- 1. Не во всех фазах температура одинакова.*
- 2. Не во всех фазах давление одинаково.*
- 3. Не во всех фазах энтропия смешения одинакова.*
- 4. Не во всех фазах работает уравнение Менделеева – Клапейрона.*
- 5. Не во всех фазах работает уравнение Гиббса – Дюгема*

Идеальный газ + независимость $\varepsilon_{\text{пост.}}, \varepsilon_{\text{кол.}}, \varepsilon_{\text{вр.}}, \varepsilon_{\text{эл.}}, \varepsilon_{\text{яд.}}$

$$Z = \frac{Q^N}{N!} = \frac{(Q_{\text{пост.}} \times Q_{\text{кол.}} \times Q_{\text{вр.}} \times Q_{\text{эл.}} \times Q_{\text{яд.}})^N}{N!}$$

$$Q_{\text{пост.}} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3}$$

$$Q_{\text{эл.}} = g_0$$

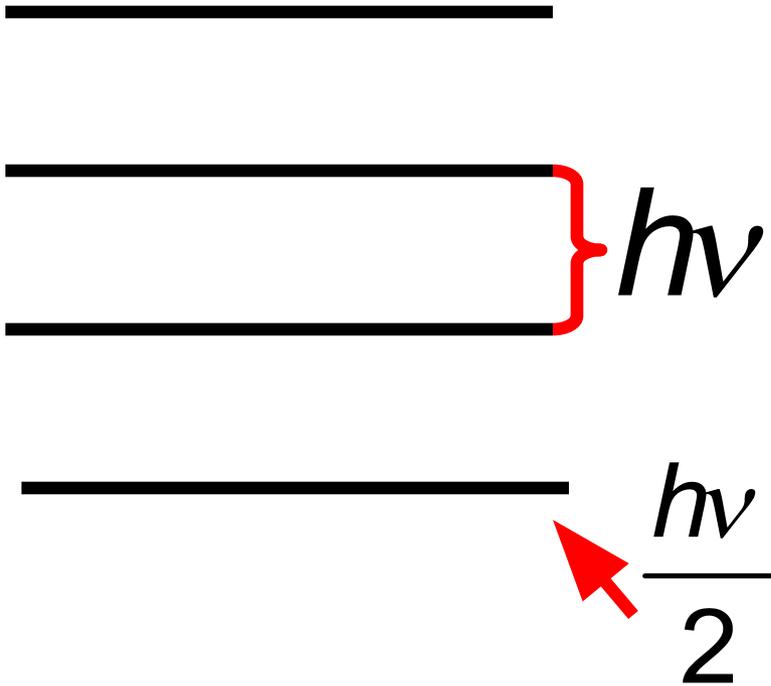
$$Q_{\text{кол.}} = \sum_{\nu=0}^{\nu \rightarrow \infty} e^{-\frac{h\nu_i(\nu+1/2)}{kT}} = e^{-\frac{h\nu_i}{2kT}} \times \left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}} \right)^{-1}; \quad Q_{\text{кол.}} = \prod_i^{3N-6} Q_{\text{кол.}}$$

$$Q_{\text{вр.}}; Q_{\text{яд.}} = ??$$

Сумма по состояниям для колебательного движения

Уровни колебательной энергии

$$E(\nu) = h\nu \left(\frac{1}{2} + \nu \right), \quad \nu = 0, 1, 2, \dots$$



$$\theta_{\text{кол}} = \frac{h\nu}{k} \sim 500 - 5000 K$$

$$\theta(N_2) = 3340 K$$

Колебательная сумма по состояниям 2-х атомной молекулы

$$Q_{\text{кол.},1} = \sum_{\nu=0}^{\nu \rightarrow \infty} e^{-\frac{h\nu(\nu+1/2)}{kT}} = e^{-\frac{hv_1}{2kT}} \times \left(1 + e^{-\frac{hv_1}{kT}} + e^{-\frac{2hv_1}{kT}} + \dots \right)$$

$$\left(1 + e^{-\frac{hv_1}{kT}} + e^{-\frac{2hv_1}{kT}} + \dots \right) = \frac{1 - \left(e^{-\frac{hv_1}{kT}} \right)^{\nu}}{1 - e^{-\frac{hv_1}{kT}}} = \left(1 - e^{-\frac{hv_1}{kT}} \right)^{-1}$$

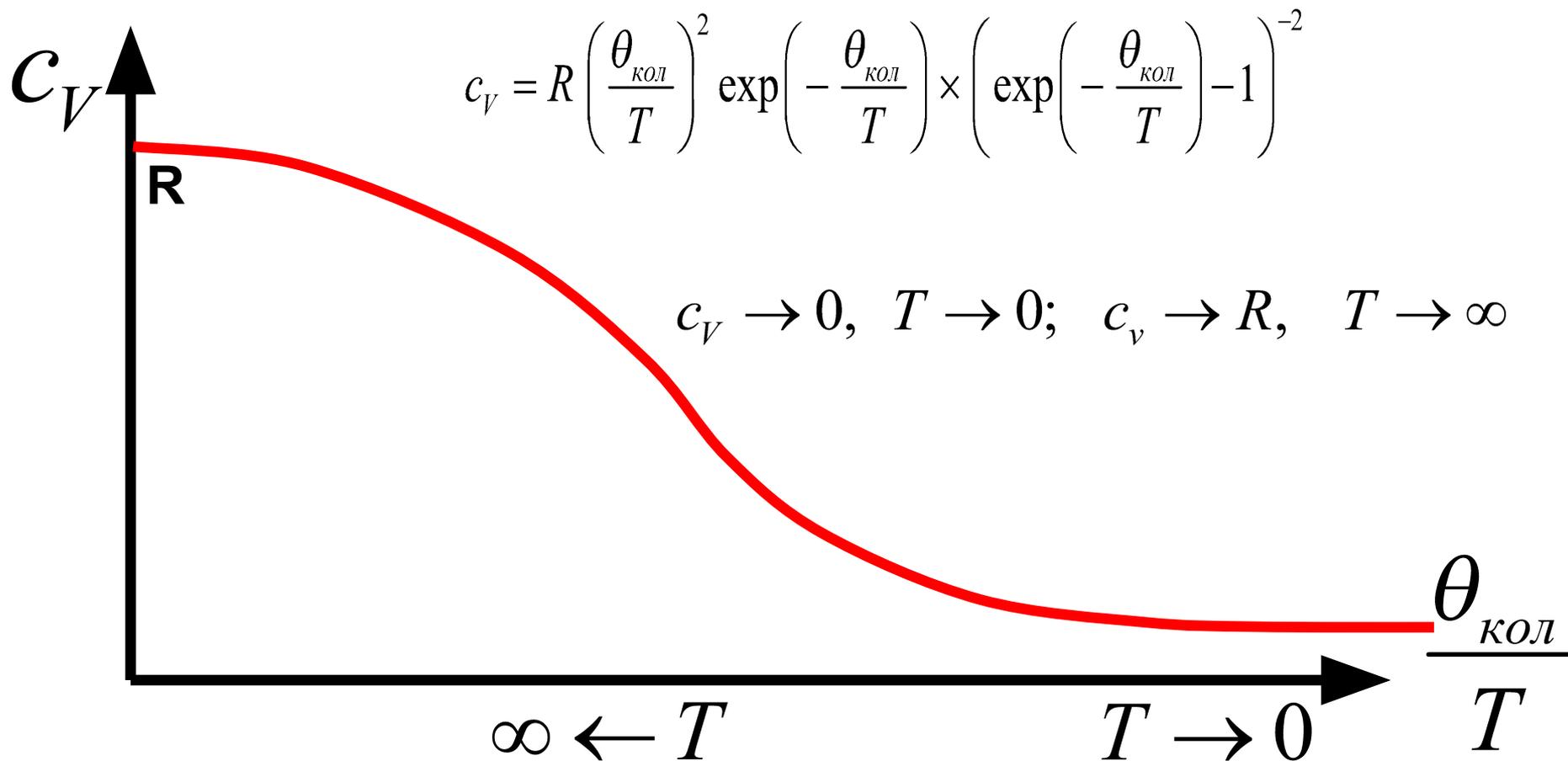
$$Q_{\text{кол.}} = \sum_{\nu=0}^{\nu \rightarrow \infty} e^{-\frac{h\nu(\nu+1/2)}{kT}} = e^{-\frac{hv_1}{2kT}} \times \left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{hv_1}{kT}}} \right)^{-1}; Z_{\text{кол.}} = Q_{\text{кол.}}^N$$

Колебательная сумма $Z_{\text{кол}}$ и термодинамические функции

$$\ln Z_{\text{кол}} = N \ln Q_1 = -N \frac{h\nu_1}{2kT} - N \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu_1}{kT}} \right)$$

$$c_{v,1} = R \left(\frac{h\nu_1}{kT} \right)^2 \frac{e^{-\frac{h\nu_1}{kT}}}{\left(e^{-\frac{h\nu_1}{kT}} - 1 \right)^2} = R \left(\frac{\theta_{\text{кол},1}}{T} \right)^2 \frac{e^{-\frac{\theta_{\text{кол},1}}{T}}}{\left(e^{-\frac{\theta_{\text{кол},1}}{T}} - 1 \right)^2}$$

Колебательная теплоемкость. Одно колебание.



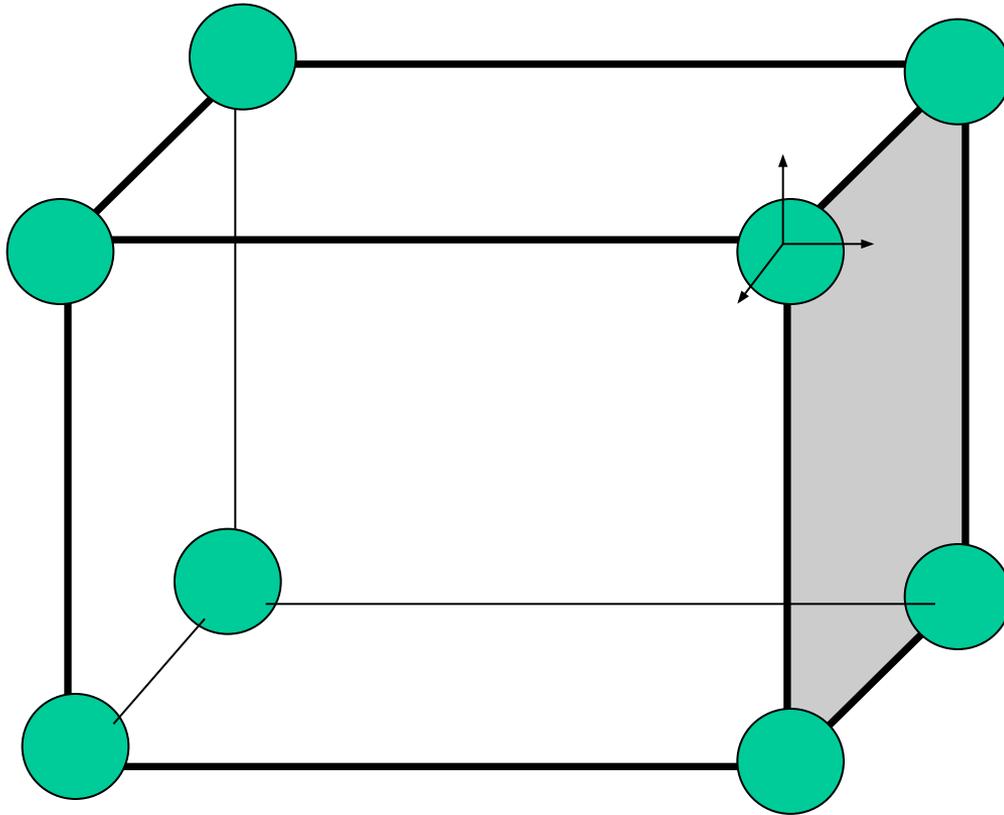
Статистический расчет теплоемкости кристаллов (атомных кристаллов).

$$E(p_{1,x}; q_{1,x} \cdots p_{i,y}; q_{i,y} \cdots p_{N,z}; q_{N,z} \cdots) = \varepsilon_1(p_{1,x}; q_{1,x} \cdots p_{1,z}; q_{1,z} \cdots) + \dots + \varepsilon_i(p_{i,x}; q_{i,x} \cdots p_{i,z}; q_{i,z} \cdots) + \dots + \varepsilon_N(p_{N,x}; q_{N,x} \cdots p_{N,z}; q_{N,z} \cdots)$$

$$E(p_{1,x}; q_{1,x} \cdots p_{i,y}; q_{i,y} \cdots p_{N,z}; q_{N,z} \cdots) = E(p_{1,x}; \dots p_{i,y} \cdots p_{N,z}) + E(q_{1,x} \cdots; q_{i,y} \cdots q_{N,z} \cdots)$$

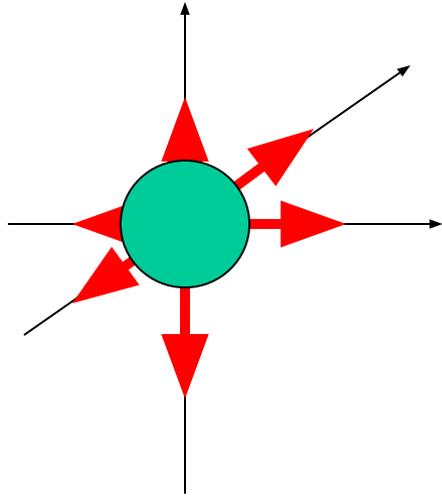
$$E(p_{1,x}; q_{1,x} \cdots p_{i,y}; q_{i,y} \cdots p_{N,z}; q_{N,z} \cdots) = E \quad .$$

$$F - U_0 = -kT \ln Z_{\text{кол}}$$



$$U_0 = E_{\text{пот}}$$

Модель Эйнштейна

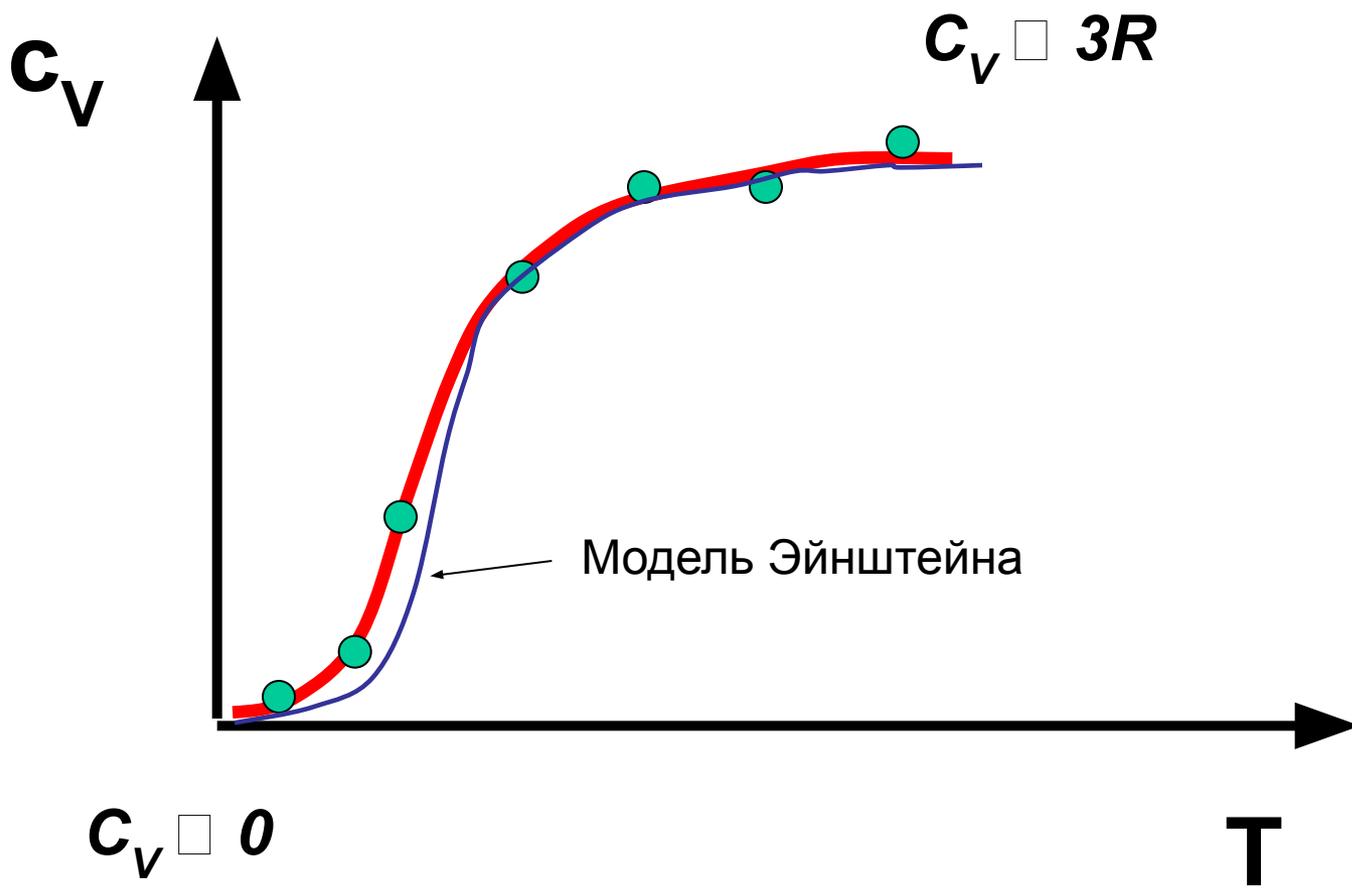


$$Z = \prod_{3N} Q_i = Q^{3N}; \quad Q_i = \frac{1}{\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)};$$

$$c_v = 3R \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \left(\frac{e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{-\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2} \right)$$

$$c_v \rightarrow 0, T \rightarrow 0$$

$$c_v \rightarrow 3R, T \rightarrow \infty$$



Модель Дебая

Модели Дебая и Эйнштейна.

Обе модели позволяют рассчитать теплоемкость кристаллов

Обе модели рассчитывают энергию кристалла E как колебательную энергию решетки.

Модель Эйнштейна предполагает, что все N атомов в решетке совершают нормальные колебания (всего $3N$ колебаний) с одинаковой частотой, ν . Модель не дает способа расчета этой частоты.

В модели Дебая кристалл рассматривается как непрерывная однородная упругая среда. Существует непрерывный набор частот колебаний (от 0 до ν_{max}). Для частот колебаний есть функция плотности вероятности. Модель Дебая дает способ расчета частот колебаний в решетке.

Модель Дебая

$$0 \leq \nu \leq \nu_{\max}; \quad q(\nu) = 9N \left(\frac{\nu^2}{\nu_{\max}^3} \right); \quad dw(\nu) = 9N \left(\frac{\nu^2}{\nu_{\max}^3} \right) d\nu$$

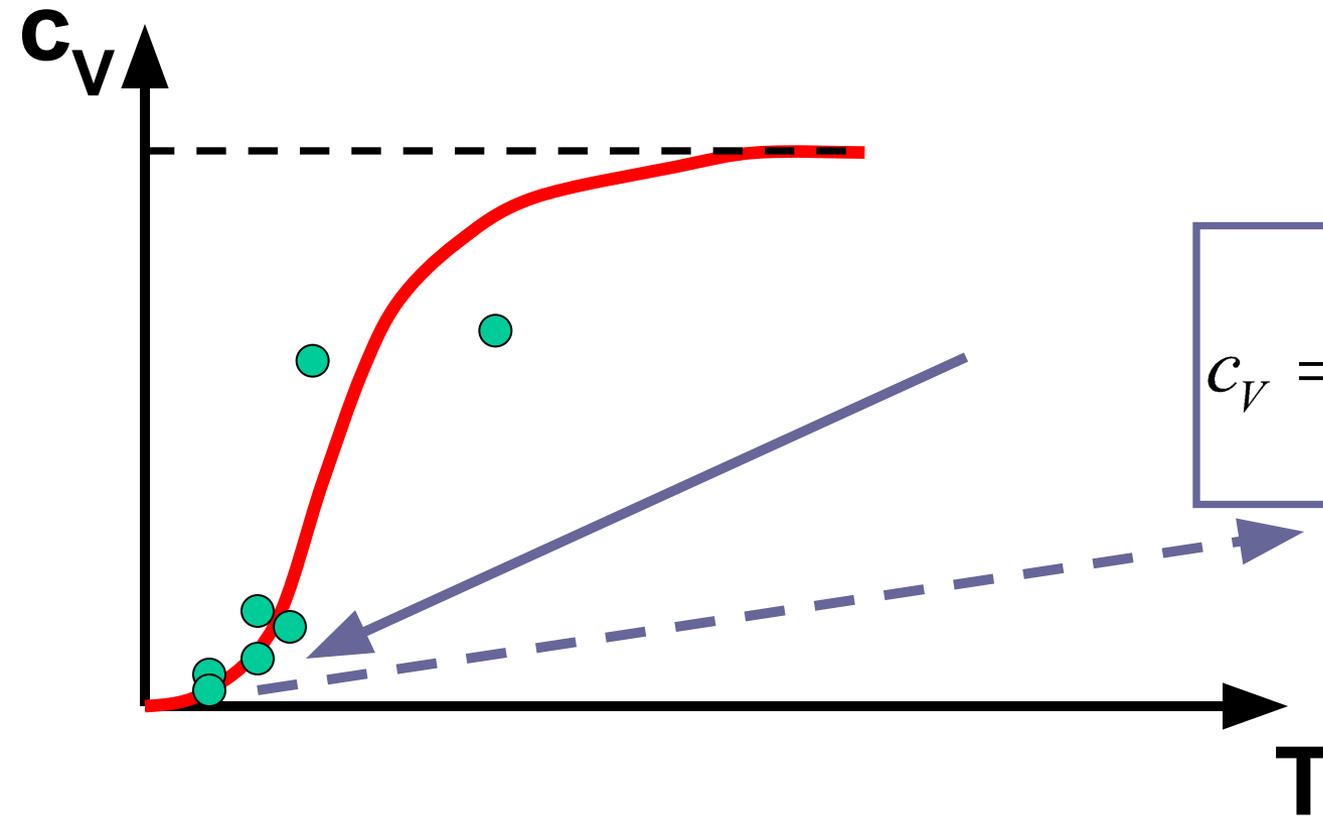
$$\nu_{\max} = \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{\frac{1}{3}} c_{\text{звука}}; \quad \theta_{\text{Дебая}} = \frac{h\nu_{\max}}{k} = \frac{h}{k} \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{\frac{1}{3}} c_{\text{звука}}$$

$$\ln Z_i = -\ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right); \quad \overline{\ln Z} = 3N \int_0^{\nu_{\max}} q(\nu) \ln \left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}} \right) d\nu$$

$$F - E_0 = -kT \overline{\ln Z}; \quad c_V = 2kT \left(\frac{\partial \overline{\ln Z}}{\partial T} \right)_V + kT^2 \left(\frac{\partial^2 \overline{\ln Z}}{\partial T^2} \right)_V$$

«Закон кубов Дебая».

	Fe	Al	Cu	W
$\theta_{\text{Дебая}}$, "закон кубов"	434	385	330	337
$\theta_{\text{Дебая}}$, скорость звука	468	406	342	384

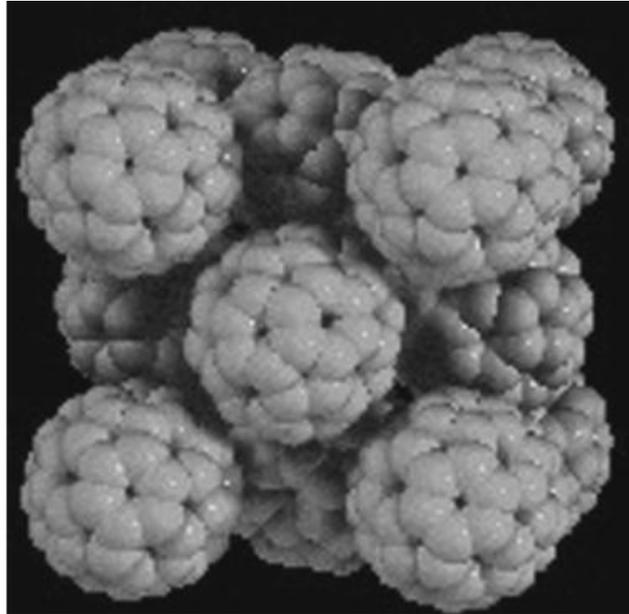


$$C_V = \frac{12R\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta_{\text{Дебая}}} \right)^3$$

Поиски новых способов оценки теплоемкости кристаллов

$$c_v = \sum_i^{2,3} 3R \left(\frac{h\nu_i}{kT} \right)^2 \left(\frac{e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}{\left(e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} - 1 \right)^2} \right)$$

Теплоемкость молекулярных кристаллов

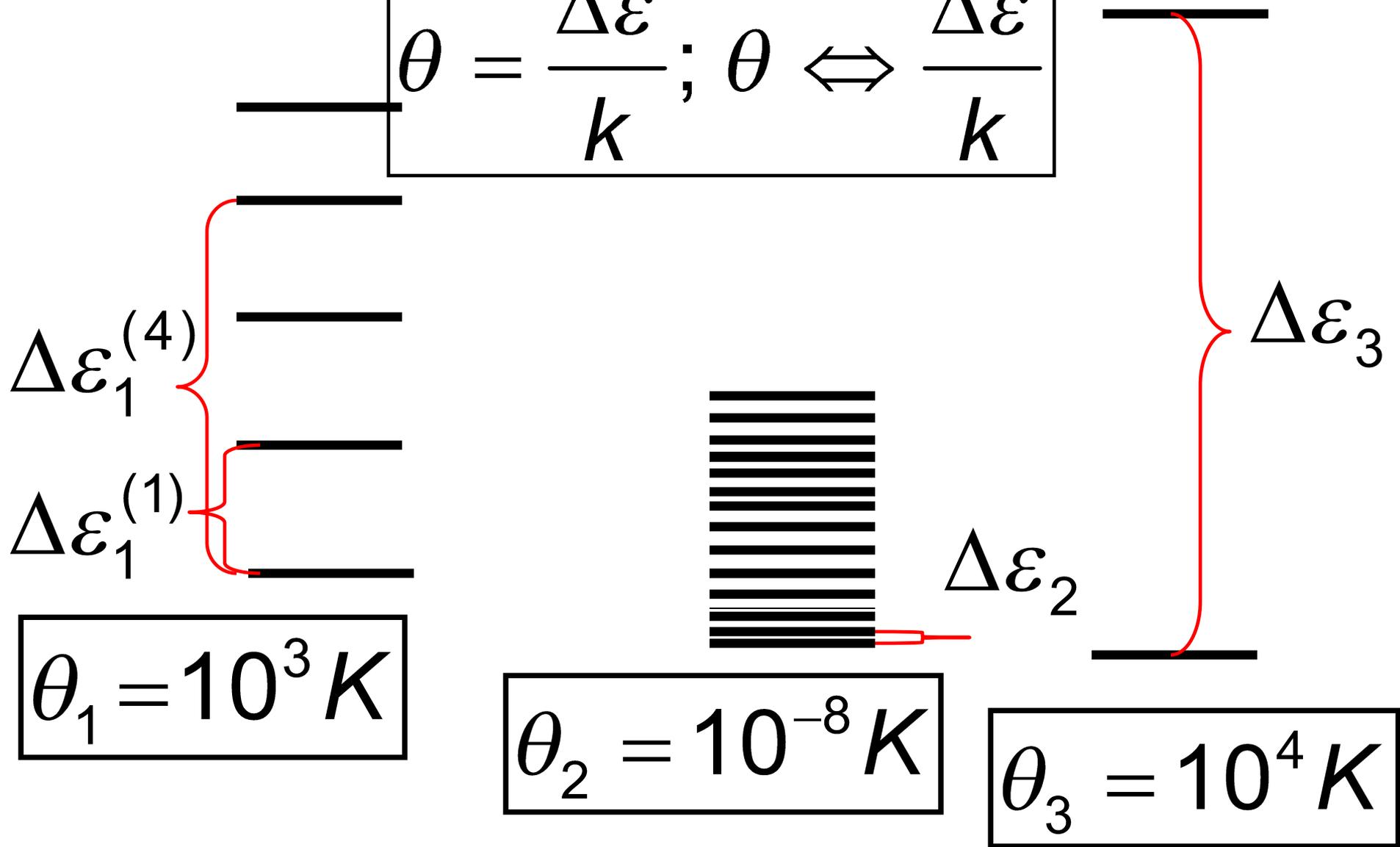


$$c_v = c_v(\text{реш.}) + c_v(\text{мол.})$$

Вращательная и ядерная суммы по состояниям.

Характеристическая температура

$$\theta = \frac{\Delta \varepsilon}{k}; \quad \theta \Leftrightarrow \frac{\Delta \varepsilon}{k}$$

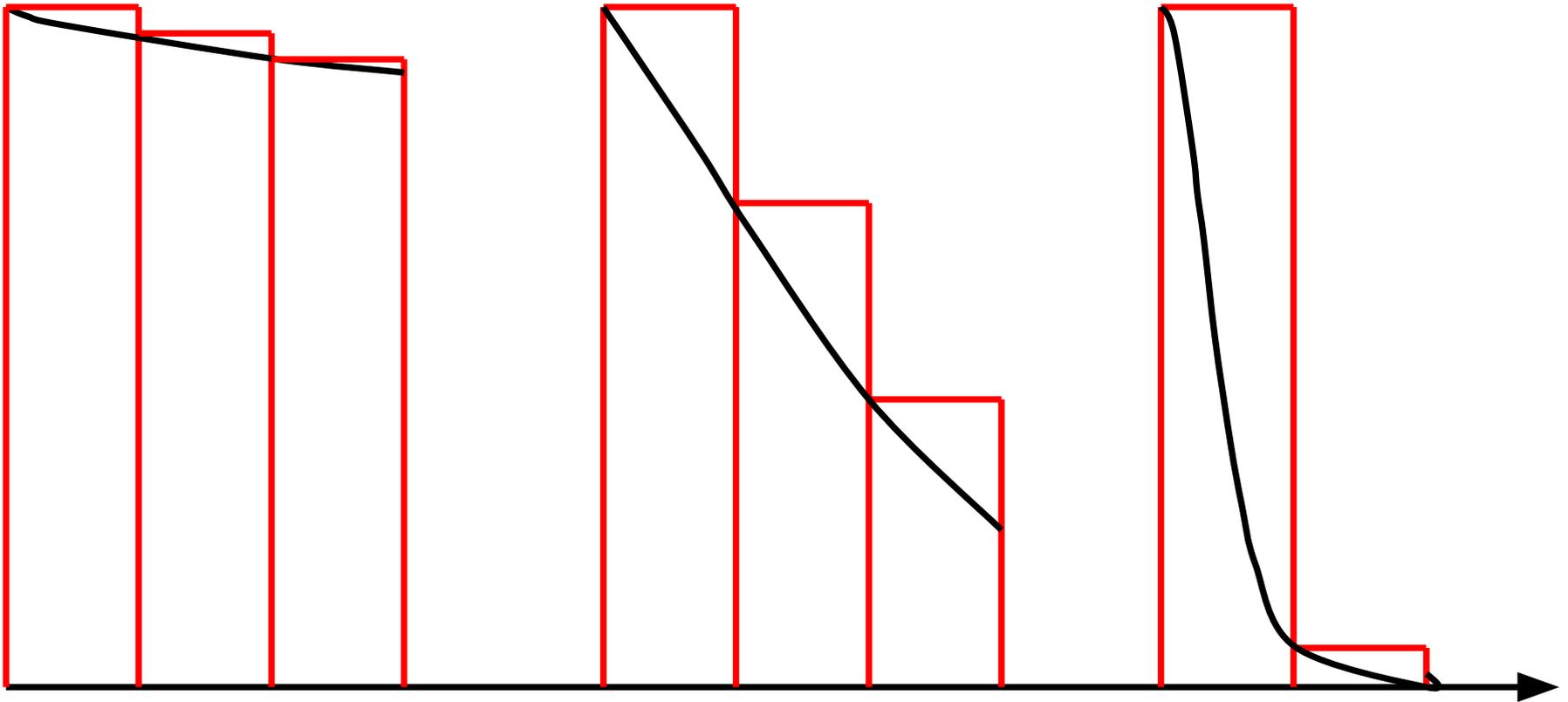


Суммирование? Интегрирование?

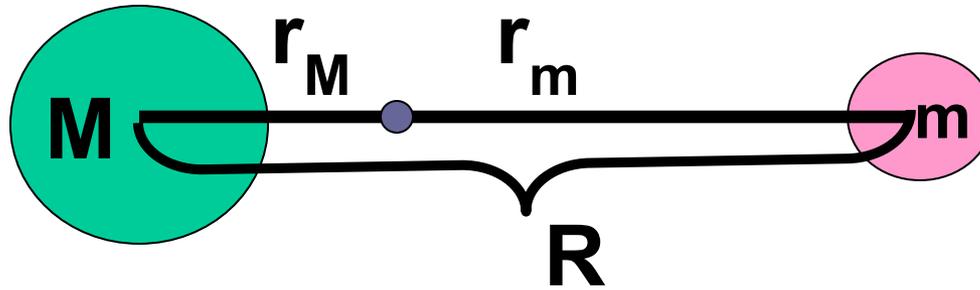
$$Q = \int; \theta \ll T$$

$$Q = \sum; \theta > T$$

$$Q = q_0; \theta \ll T$$



Двухатомная молекула. Момент инерции.



$$R = r_M + r_m \qquad Mr_M = mr_m$$

$$\mu = \frac{m \times M}{M + m}$$

$$I = Mr_M^2 + mr_m^2 = \mu R^2$$

Двухатомная молекула. Вращательное движение

$$\varepsilon_{вр} = \frac{I\omega^2}{2} = \frac{M^2}{2I} = \frac{M_x^2 + M_y^2 + M_z^2}{2I}$$

$$Q_{вр} = \int_{\mu} e^{-\frac{M_x^2 + M_y^2 + M_z^2}{2I kT}} dM_x dM_y dM_z$$

$M = \omega I$ – угловой импульс, не масса!

Уровни вращательной энергии

$$\varepsilon_{\text{вр}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} \times J(J+1), \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

$$g_{\text{вр}} = 2J + 1$$

$$\theta_{\text{вр}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I k} \sim 0.05 - 85 \text{ K}$$

J=2	$g_{\text{вр}} = 5$	$\varepsilon = 6(h^2 / 8\pi^2 I)$
J=1	$g_{\text{вр}} = 3$	$\varepsilon = 2(h^2 / 8\pi^2 I)$
J=0	$g_{\text{вр}} = 1$	$\varepsilon = 0$

Вращательная сумма двухатомной молекулы

$$Q_{\text{вр.}} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \times e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 IkT} J(J+1)} ; \quad \theta_{\text{вр.}} = \frac{h^2}{8\pi^2 Ik}$$

$$Q = \int_{J=0}^{\infty} (2J+1) \times e^{-\frac{\theta_{\text{вр.}}}{T} J(J+1)} dJ = \int_{J=0}^{\infty} e^{-\frac{\theta_{\text{вр.}}}{T} J(J+1)} d(J(J+1))$$

Переменная: $x = J(J+1)$; $dx = d\{J(J+1)\} = (2J+1)dJ$ $a = \frac{\theta_{\text{вр.}}}{T}$

$$Q_{\text{вр.}} = \int_0^{\infty} e^{-ax} dx = -(a)^{-1} \times e^{-ax} \Big|_0^{\infty} = a^{-1} = \frac{T}{\theta_{\text{вр.}}}$$

$$Q_{\text{вр.}} = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2} = \frac{T}{\theta_{\text{вр.}}}$$

$$Z_{\text{вр.}} = Q_{\text{вр.}}^N$$

Вращательная сумма двухатомной молекулы

$$\sum_J (2J+1) e^{-\frac{\theta_{\text{вр}}}{T} J(J+1)} - \int_0^{\infty} e^{-\frac{\theta_{\text{вр}}}{T} y} dy \approx \frac{1}{3} + \frac{1}{15} \frac{\theta_{\text{вр}}}{T}$$

$$\sum_J (2J+1) e^{-\frac{\theta_{\text{вр}}}{T} J(J+1)} \approx \frac{T}{\theta_{\text{вр}}} + \frac{1}{3} + \frac{1}{15} \frac{\theta_{\text{вр}}}{T}$$

$$\theta_{\text{вр}} \ll T, \quad \sum_J (2J+1) e^{-\frac{\theta_{\text{вр}}}{T} J(J+1)} = 1 + 3e^{-2\frac{\theta_{\text{вр}}}{T}} + \dots$$

Вращательная сумма двухатомной молекулы.
Вклад в термодинамические функции.

$$F - E_0 = -kT \ln Z_{\text{вр}} = -kNT \ln Q_{\text{вр}} = -kNT \ln \frac{T}{\theta_{\text{вр}}}$$

$$c_v = T^2 \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V = Nk = R$$

Вращательная сумма для многоатомной молекулы.

Нелинейная молекула:

$$Q_{\text{вр}} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma} \times \frac{(8\pi^2 I_X kT)^{\frac{1}{2}}}{h} \times \frac{(8\pi^2 I_Y kT)^{\frac{1}{2}}}{h} \times \frac{(8\pi^2 I_Z kT)^{\frac{1}{2}}}{h}$$

Линейная молекула:

$$Q_{\text{вр}} = \frac{(8\pi^2 I kT)}{\sigma h^2}$$

σ – число симметрий

Вращательная сумма для многоатомной молекулы. Вклад в термодинамические функции

Нелинейная молекула:

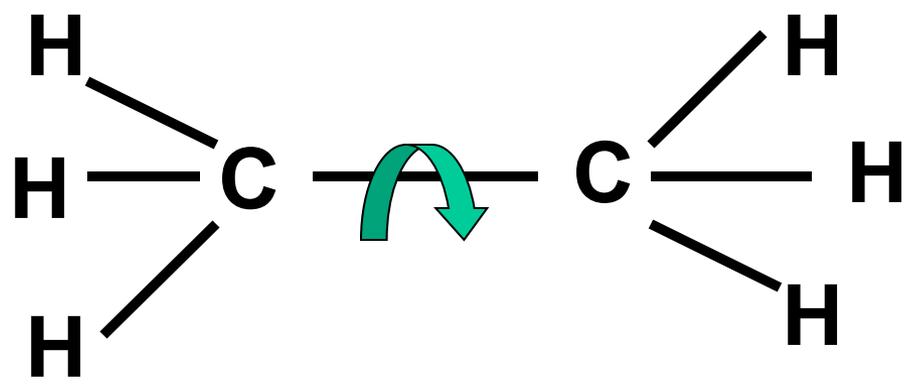
$$F_{вр} - E_0 = -kNT \ln Q_{вр} = -RT \ln \frac{\pi^{\frac{1}{2}} (8\pi^2 kT)^{\frac{3}{2}} \times (I_X I_Y I_Z)^{\frac{1}{2}}}{\sigma h^3}; \quad c_v = \frac{3}{2} R$$

Линейная молекула:

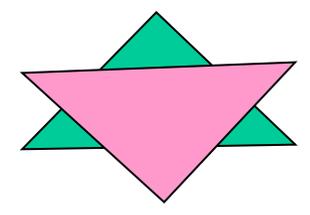
$$F_{вр} - E_0 = -kNT = -RT \ln \frac{(8\pi^2 I kT)}{\sigma h^2}; \quad c_v = R$$

σ – число симметрий

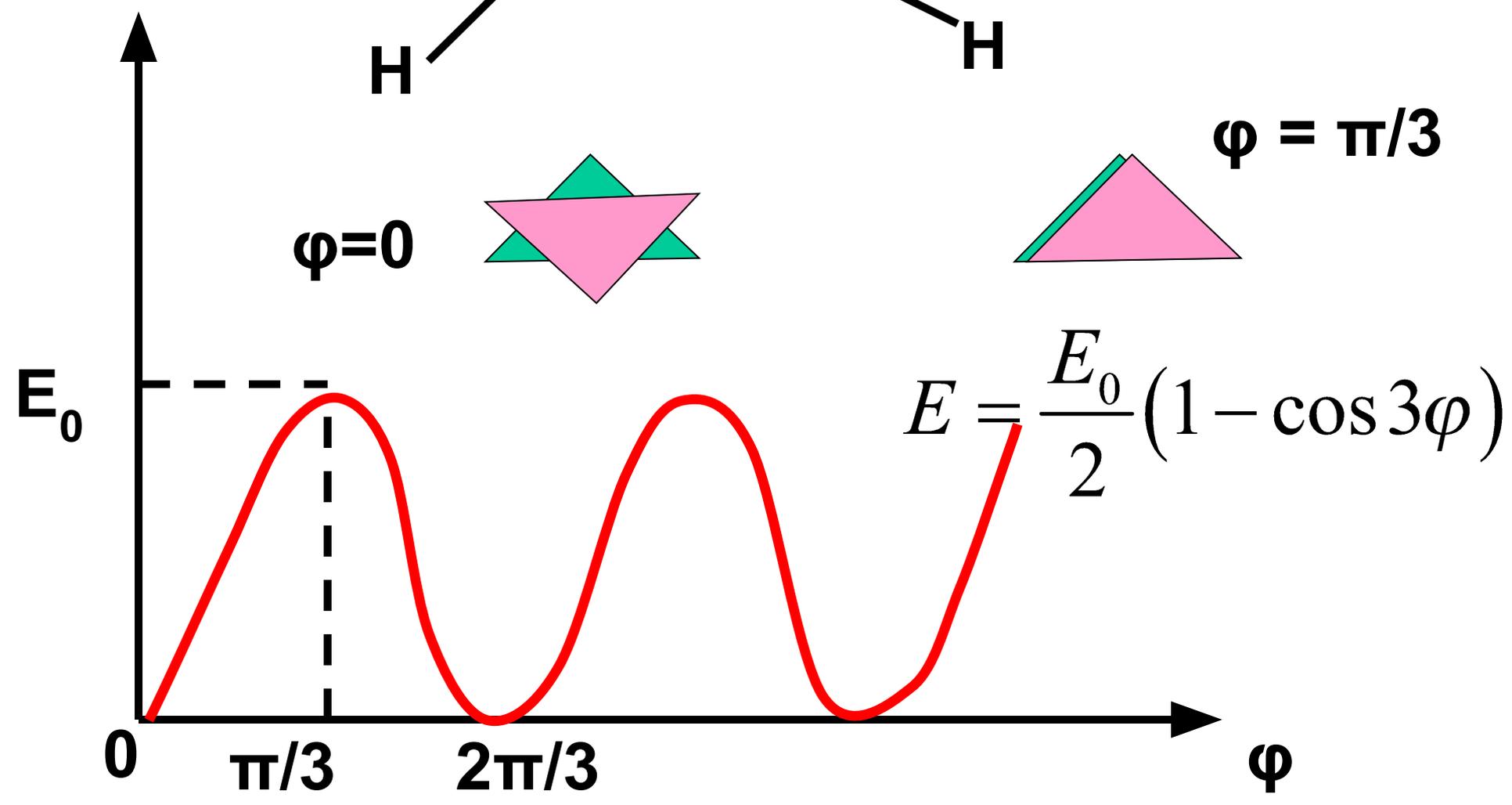
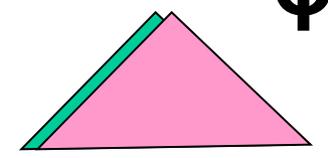
Внутреннее вращение



$\varphi = 0$



$\varphi = \pi/3$



Сумма по состоянию для внутреннего вращения

$$Q_{\text{вв}} = \frac{(2\pi I_{\text{вв}} kT)^{\frac{1}{2}}}{\sigma h} \times \int_0^{2\pi} e^{-\frac{E_0}{2kT}(1-\cos 3\varphi)} d\varphi$$

$$E_0 = 0, \quad \int_0^{2\pi} = 2\pi, \quad Q_{\text{вв}} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma} \times \frac{(8\pi^2 I_{\text{вв}} kT)^{\frac{1}{2}}}{h}$$

Число степеней свободы: 3 пост. +3(2) вр. +вв. +(3N-6(5)-вв.) кол. =3N

Ядерные и вращательные суммы по состоянию

Ядерные суммы по состояниям

Для атома:

$$Q_{\text{яд}} = g_{0,\text{яд}} \quad F_{\text{яд}} - E_0 = -RT \ln g_{0,\text{яд}}; \quad S_{\text{яд}} = R \ln g_{0,\text{яд}}; \quad c_v = 0$$

Для молекулы:

$$Q_{\text{яд}} = \prod_i g_{0,i,\text{яд}}, \quad F_{\text{яд}} - E_0 = -RT \sum_i \ln g_{0,i,\text{яд}}; \quad S_{\text{яд}} = R \sum_i \ln g_{0,i,\text{яд}}; \quad c_{v,\text{яд}} = 0$$

Для химической реакции:

$$\Delta F_{\text{яд}} = -RT \left(\ln \frac{\prod_i \text{продукты}}{\prod_i \text{реагенты}} \right) = 0; \quad \Delta S_{\text{яд}} = R \left(\ln \frac{\prod_i \text{продукты}}{\prod_i \text{реагенты}} \right) = 0$$

Вырожденности основных ядерных уровней атомов

Элемент	p	n^0		$g_{\text{яд}}$
H	1	0		2
Ne	10	10		1
K	17	20		9
Cl	23	27		4

$$g_{\text{яд}} \left(\begin{matrix} 2 \\ 2 \end{matrix} \right) = 2^2 = 4$$

Вращательная и ядерная суммы гомоядерной двухатомной молекулы A_2

$$\Psi = \psi_{\text{пост.}} \times \psi_{\text{кол.}} \times \psi_{\text{эл.}} \times \psi_{\text{яд.}} \times \psi_{\text{вр.}}$$

Для молекулы из ядер с нечетной массой :

$$\Psi(-) = \psi_{\text{пост.}}(+)\times\psi_{\text{кол.}}(+)\times\psi_{\text{эл.}}(+)\times\psi_{\text{яд.}}\times\psi_{\text{вр.}}$$

$$\psi_{\text{яд.}}(+)\leftrightarrow\psi_{\text{вр.}}(-); \psi_{\text{яд.}}(-)\leftrightarrow\psi_{\text{вр.}}(+)$$

$\psi_{\text{вр.}}(-)$ – если J нечетно; $\psi_{\text{вр.}}(+)$ – если J четно;

Вращательная и ядерная суммы гомоядерной двухатомной молекулы A_2

$$\Psi = \psi_{\text{пост.}} \times \psi_{\text{кол.}} \times \psi_{\text{эл.}} \times \psi_{\text{яд.}} \times \psi_{\text{вр.}}$$

Для молекулы из ядер с нечетной массой :

$$\Psi(-) = \psi_{\text{пост.}}(+)\times\psi_{\text{кол.}}(+)\times\psi_{\text{эл.}}(+)\times\psi_{\text{яд.}}\times\psi_{\text{вр.}}$$

$$\psi_{\text{яд.}}(+)\leftrightarrow\psi_{\text{вр.}}(-); \psi_{\text{яд.}}(-)\leftrightarrow\psi_{\text{вр.}}(+)$$

$\psi_{\text{вр.}}(-)$ – если J нечетно; $\psi_{\text{вр.}}(+)$ – если J четно;

Вращательная и ядерная суммы гомоядерной двухатомной молекулы H_2

$$Q_{яд} Q_{вр} = g_{яд} (s, a, s) Q_{вр} (s, s, n, c, m, J) + \dots$$

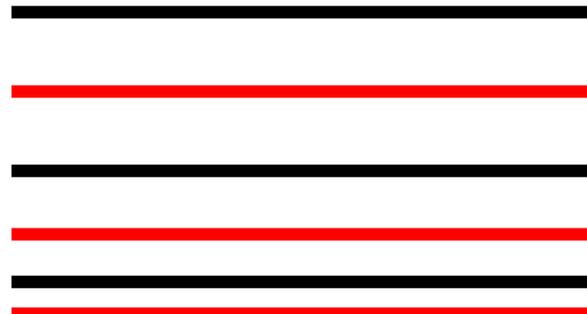
$$\frac{1}{2} Q_{вр} = Q_{вр} (n, c, m) \approx \dots = \frac{T}{2\theta_{вр}}$$

$g_{яд} (s) = 3$

$(+) \Psi_{яд}$



Орто- H_2



Вр. уровни

$g_{яд} (a, s) = 1$

$(-) \Psi_{яд}$



Пара- H_2

Пара- и орто-водород при низких температурах.

$$Q_{вр.} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \times e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 IkT} J(J+1)} ; \quad \theta_{вр.} = \frac{h^2}{8\pi^2 Ik}$$

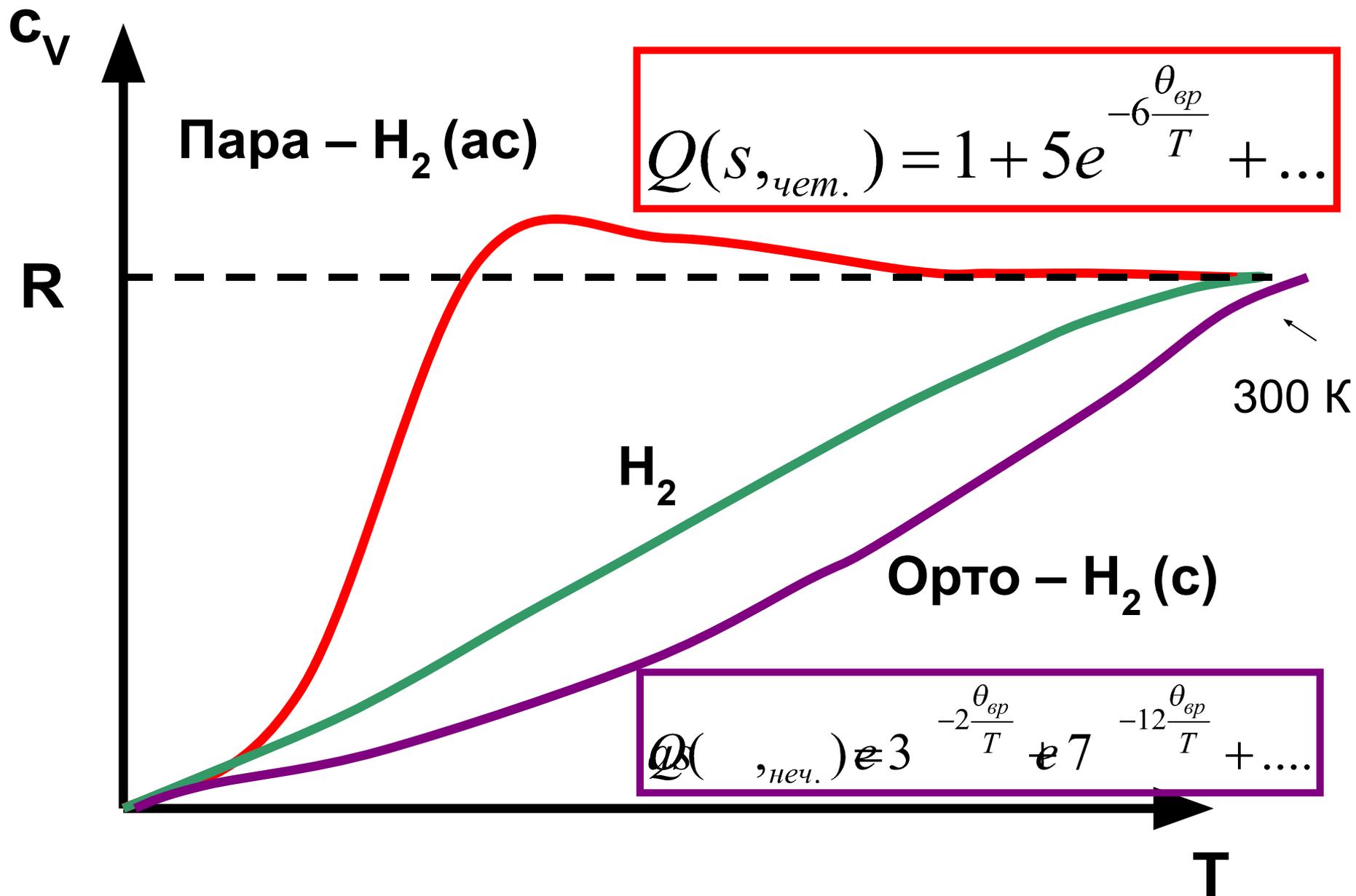
Пара- H₂ Q_{яд}(as), Q_{вр}(s, J=0,2....)

$$Q_{врч} = 1 + 5e^{-\frac{6h^2}{8\pi^2 IkT}} + \dots (J = 0, 2, \dots)$$

Орто- H₂ (Q_{яд}(s), Q_{вр}(as, J=1,3....)

$$Q_{врч} = 3e^{-\frac{2h^2}{8\pi^2 IkT}} + 7e^{-\frac{12h^2}{8\pi^2 IkT}} \dots (J = 1, 3, \dots)$$

Вращательная теплоемкость H_2



Расчет термодинамических функций

$$Z; \quad Z = \frac{Q^N}{N!}$$

$$\ln Z = N \ln \frac{Qe}{N}; \quad \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V = N \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V; \quad \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_V = N \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_V$$

$$F - E_0 = -kT \ln Z = -RT \ln \frac{Qe}{N}$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = k \ln Z + kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V = R \ln \frac{Qe}{N} + RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V$$

$$U - E_0 = F - E_0 + TS = -kT \ln Z + kT \ln Z + kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V$$

$$G - E_0 = F - E_0 + pV = -kT \ln Z + RT = -RT \ln \frac{Qe}{N} + RT \ln e = -RT \ln \frac{Q}{N}$$

Расчет термодинамических функций

$$\mu - E_0 = -kT \ln Z + RT = -RT \ln \frac{Q}{N}$$

$$H - E_0 = U - E_0 + PV = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T V = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + RT$$

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 2kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + kT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_V = 2RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + RT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_V$$

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = 2kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_p + kT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_p = 2RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_p + RT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_p + R$$