

夏学期第四次作业参考答案

可逆过程，热容

2024 年 5 月 29 日

1 在课堂里，我们讨论过可逆膨胀与等外压膨胀的差别，让我们再把它具体化一下，请各位做定量计算。300 K 和 1 bar 初始条件下，N₂ 分子（可以视为理想气体），从 2 L 可逆等温膨胀到 10 L。达到同一个终态，我们也可以在 300 K 下，等外压膨胀（请自己选定一个外压强，但要合理啊）。请计算这两个过程的功。

解 从初始状态可以算得 N₂ 的物质的量 $n = \frac{PV}{RT} = 0.0802 \text{ mol}$ ，对于等温可逆膨胀过程，有 $P_o = P_i$ ，则可逆功：

$$w = - \int_{\text{state1}}^{\text{state2}} P_o dV = - \int_{\text{state1}}^{\text{state2}} PdV = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = -nRT \ln 5 = -321.9 \text{ J}$$

对于等外压过程，要保证最后体积为 10 L 时内压不能小于外压，要求外压的选取小于 0.2 bar，这里我们选取 $P_o = 0.2 \text{ bar}$ ，则等外压膨胀做功：

$$w = - \int_{\text{state1}}^{\text{state2}} P_o dV = -P_o \Delta V = -20 \text{ kPa} \times (10 \text{ L} - 2 \text{ L}) = -160 \text{ J}$$

2 从一个始态到给定终态可以有多个可逆路径，书上就此有更多的讨论。对于理想气体（1 mol 的 Ar），其始态温度为 300 K、压强为 2 bar。从该始态出发，请设计两个不同可逆过程，让系统达到 400 K、1 bar。并分别计算这两个过程的功。并请说明，功的变化和过程有关吗？两个过程内能变化相等吗？

解 过程的路径可以容易地在 $P-V$ 图上表示，考虑到路径可逆，恒有 $P_i = P_o$ 。根据该 $P-V$

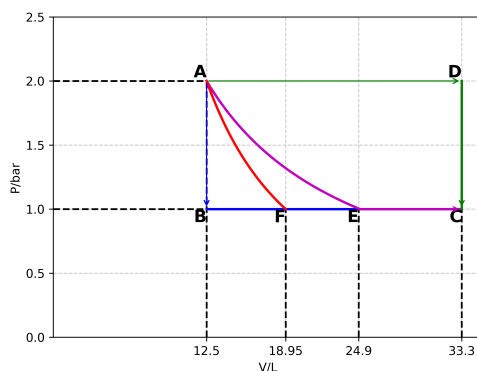


图 1 $P-V$ 图

图，我们可以设计以下四个示例过程：

路径 1：系统从 A 定容可逆降温到 B，再定压可逆膨胀到 C，此时曲线 ABC 覆盖的面积即为体积功，有 $w = -2080 \text{ J}$

路径 2：系统从 A 定压可逆膨胀到 D，再定容可逆降温到 C，此时曲线 ADC 覆盖的面积即为体积功，有 $w = -4160 \text{ J}$

路径 3：系统从 A 恒温可逆膨胀到 E，再恒压可逆膨胀到 C，此时曲线 AEC 覆盖的面积即为体积功，有 $w = -2573 \text{ J}$

路径 4：系统从 A 绝热可逆膨胀到 F，再恒压可逆膨胀到 C，此时曲线 AFC 覆盖的面积即为体积功，绝热膨胀推导见下：

$$dU = dq + dw = 0 - P_0 dV = -PdV$$

$$nC_{V,m}dT = -PdV = -\frac{nRT}{V}dV$$

$$C_{V,m} \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V}$$

$$\ln \frac{T_f}{T_i} = -\ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)^{1-\gamma}$$

其中绝热指数 $\gamma \equiv \frac{C_P}{C_V}$ ，对于 Ar 而言 $\gamma = \frac{1.5R + R}{1.5R} = \frac{5}{3}$ 。由进一步推导不难得到以下结论：

$$TV^{\gamma-1} = \text{constant}$$

$$PV^\gamma = \text{constant}$$

$$TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{constant}$$

这里我们采用第二个公式即可获得绝热线 AFC 所围面积，最后计算得 $w = -2343 \text{ J}$ 。

3 计算氢气在标准状态（1 bar，298 K）条件下的定压摩尔热容，然后查数据确认。

解 查数据可得氢气转动常数 $B = 60.85 \text{ cm}^{-1} = 6085 \text{ m}^{-1}$ ，振动波数为 4161 cm^{-1} 。将氢气视为理想气体，则对于氢气的定压摩尔热容，有

$$C_{P,m} = C_{V,m} + R = C_{\text{trans},m} + C_{\text{rot},m} + C_{\text{vib},m} + C_{\text{elec},m} + R$$

根据所学知识容易得到氢气平动摩尔热容 $C_{\text{trans},m} = 1.5R$ ，由于氢气振动波数非常大，可以采用高频近似，氢气振动摩尔热容 $C_{\text{vib},m} = 0$ ，氢气电子摩尔热容为 0，主要需要处理氢气的转动摩尔热容：

$$\begin{aligned} C_{\text{rot},m} &= \left(\frac{\partial Q_{\text{trans},m}}{\partial T} \right)_{n,V} = N_A \sum_j \epsilon_j (2j+1) \frac{\partial \frac{e^{-\epsilon_j/kT}}{\bar{\epsilon}}}{\partial T} \\ &= N_A \frac{\sum_j (2j+1) \epsilon_j e^{-\epsilon_j/kT} \frac{\epsilon_j}{kT^2} - \left(\sum_j (2j+1) \epsilon_j e^{-\epsilon_j/kT} \right)^2 / kT^2}{\bar{\epsilon}^2} \\ &= \frac{N_A}{kT^2} \left(\frac{\sum_j (2j+1) \epsilon_j^2 e^{-\epsilon_j/kT}}{\bar{\epsilon}} - q_{\text{rot}}^2 \right) \end{aligned}$$

可以使用计算机计算上式结果，算得 $C_{\text{rot},m} = 8.335 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ，相比积分近似结果 $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 结果有差距，但是差距不大。最终将以上几项对热容的贡献相加可以算得氢气定压摩尔热容 $C_{P,m} = 29.12 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ，查数据可得氢气定压摩尔热容 $C_{P,m} = 28.84 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ，两者结果非常接近。相对误差 0.97%，在 1% 以内。

4 计算二氧化碳在标准状态（1 bar，298 K）条件下的定压摩尔热容，查数据确认。

解 查数据可得二氧化碳振动波数为 2349 cm^{-1} , 1333 cm^{-1} , 667 cm^{-1} , 667 cm^{-1} 。将二氧化碳视为理想气体，则对于二氧化碳的定压摩尔热容，有

$$C_{P,m} = C_{V,m} + R = C_{\text{trans},m} + C_{\text{rot},m} + C_{\text{vib},m} + C_{\text{elec},m} + R$$

根据所学知识容易得到二氧化碳平动摩尔热容 $C_{\text{trans},m} = 1.5R$ ，转动摩尔热容 $C_{\text{rot},m} = R$ ，忽略二氧化碳电子摩尔热容，我们主要需处理二氧化碳分子的振动热容。

$$C_{\text{vib},m} = \left(\frac{\partial Q_{\text{vib},m}}{\partial T} \right)_{n,V} = \frac{\partial \frac{N h \nu}{e^{h \nu / k T} - 1}}{\partial T} = \frac{N h^2 \nu^2}{k T^2} \frac{1}{(e^{h \nu / 2 k T} - e^{-h \nu / 2 k T})^2}$$

计算上式结果，算得 $C_{\text{vib},m,\text{total}} = 8.046\text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ，最终将以上几项对热容的贡献相加可以算得二氧化碳定压摩尔热容 $C_{P,m} = 37.14\text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ，查数据可得二氧化碳定压摩尔热容 $C_{P,m} = 37.13\text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ，两者结果非常接近。相对误差 0.027%，在接近万分之一的水平。

5 第 1 题所定义的系统，请计算两个过程的焓变、内能变化、热。要得到这些值，你需要先计算理想气体氮气的摩尔热容。其方法和上面两题一致，需要判断振动对热容的贡献，也应该查查文献中的热容数据确定你的判断是否正确。

解 查数据可得氮气振动波数为 2330 cm^{-1} 。将氮气视为理想气体，则对于氮气的定压摩尔热容，有

$$C_{P,m} = C_{V,m} + R = C_{\text{trans},m} + C_{\text{rot},m} + C_{\text{vib},m} + C_{\text{elec},m} + R$$

根据所学知识容易得到氮气平动摩尔热容 $C_{\text{trans},m} = 1.5R$ ，转动摩尔热容 $C_{\text{rot},m} = R$ ，忽略氮气电子摩尔热容，我们主要需处理氮气分子的振动热容。

$$C_{\text{vib},m} = \left(\frac{\partial Q_{\text{vib},m}}{\partial T} \right)_{n,V} = \frac{\partial \frac{N h \nu}{e^{h \nu / k T} - 1}}{\partial T} = \frac{N h^2 \nu^2}{k T^2} \frac{1}{(e^{h \nu / 2 k T} - e^{-h \nu / 2 k T})^2}$$

计算上式结果，算得 $C_{\text{vib},m} = 0.0138\text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ，最终将以上几项对热容的贡献相加可以算得氮气定压摩尔热容 $C_{P,m} = 29.11\text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ，查数据可得氮气定压摩尔热容 $C_{P,m} = 29.12\text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ，两者结果非常接近。相对误差 -0.034%，同样在接近万分之一的水平。

等温可逆膨胀： $\Delta H = C_P \Delta T = 0$ $\Delta U = C_V \Delta T = 0$ $q = \Delta U - w = 321.9\text{ J}$

恒定外压膨胀： $\Delta H = C_P \Delta T = 0$ $\Delta U = C_V \Delta T = 0$ $q = \Delta U - w = 160.0\text{ J}$

显然，由于内能和焓都是状态函数，所以两个过程的焓变和内能变化都是相等的，仅取决于系统的始末状态。

6 第 2 题的两个可逆过程，请计算焓变、内能变化、热。同样地，你需要计算理想气体 Ar 的摩尔热容，并查表确定其正确性。

解 对于氩气的定压摩尔热容，有

$$C_{P,m} = C_{V,m} + R = C_{\text{trans},m} + R = 2.5R = 20.785\text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

氩气定压摩尔热容数值与 CCCBDB 手册上查得数据一致。接下来以第二题的路径 1 和路径 2 为例，计算路径的焓变，内能变化和热。

路径 1： $\Delta H = C_P \Delta T = 2079\text{ J}$ $\Delta U = C_V \Delta T = 1247\text{ J}$ $q = \Delta U - w = 3326\text{ J}$

路径 2： $\Delta H = C_P \Delta T = 2079\text{ J}$ $\Delta U = C_V \Delta T = 1247\text{ J}$ $q = \Delta U - w = 5405\text{ J}$

本题的 $P-V$ 图见第二题解析。