1. 在课堂里，我们讨论过可逆膨胀与等外压膨胀的差别，让我们再把它们具体化一下，请各位做定量计算。$300\ K$和$1\ bar$初始条件下，N_2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$P_{外}$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。

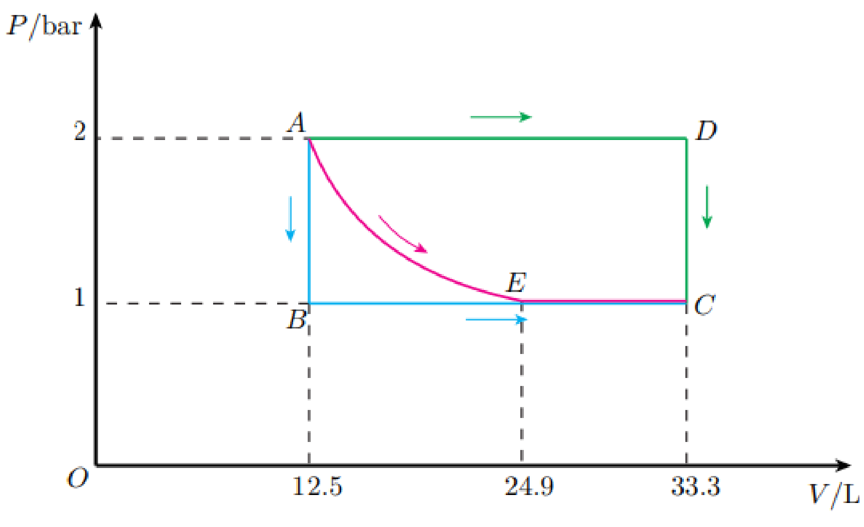
解：从始态算得N_2的物质的量为$n=\frac{PV}{RT}=0.0802\ mol$。

可逆膨胀：$w=\int -P_{外}\,dV=\int -P\,dV=\int -\frac{nRT}{V}dV=-nRTln\frac{V_{终}}{V_{始}}=-322\ J$

等外压膨胀：$w=-P_{外}\Delta V$，若$P_{外}=0.2\ bar$，则$w=-160\ J$

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，因为是可逆的，所以P与$P_{外}$相等。



路径 1：系统从 A 定容可逆降温到 B，再定压可逆膨胀到 C，$w=-2080\ J$

路径 2：系统从 A 定压可逆膨胀到 D，再定容可逆降温到 C，$w=-4160\ J$

通过以上两次计算不难看出，功的变化与路径有关，然而由于内能为状态函数，故而只要始态与终态一致，则内能变化相等

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：若要计算氢气的热容，需要得到氢气的转动常数$\tilde{B} = 60.65\ cm^{-1}$（由第四次作业可知，氢气虽然为线性分子，但其转动配分函数的计算不能按照$f = \frac{kT}{\alpha hcB}$），振动波数为$\tilde{\upsilon} = 4161\ cm^{-1}$。

平动等容热容：$C_{V,\ 平动} = \frac{3}{2}nR = 12.47\ J/K$。

转动等容热容:用定义计算,$C_{v,\ 转动} = \frac{\partial Q_{v,\ 转动}}{\partial T}$,而$Q_{v,\ 转动} = \Sigma N_j \varepsilon_j = \Sigma N \frac{(2j+1)e^{-\varepsilon_j/kT}}{f}\varepsilon_j$,通过计算有下式成立。

$$\frac{\partial Q_{v,\ 转动}}{\partial T} = N\Sigma\varepsilon_j(2j+1)\frac{\partial \frac{e^{-\varepsilon_j/kT}}{f}}{\partial T}$$

$$= N\frac{\Sigma(2j+1)\varepsilon_j e^{-\varepsilon_j/kT}\frac{\varepsilon_j}{kT^2}f - \left(\Sigma(2j+1)\varepsilon_j e^{-\varepsilon_j/kT}\right)^2/kT^2}{f^2}$$

$$= \frac{N}{kT^2}\left(\frac{\Sigma(2j+1)\varepsilon_j{}^2 e^{-\varepsilon_j/kT}}{f} - Q^2\right)$$

故而$C_{v,\ 转动} = \frac{\partial Q_{v,\ 转动}}{\partial T} = 8.330\ J/K$，和积分近似的结果$nR = 8.314\ J/K$有一定差距。

振动等容热容:$C_{V,\ 振动} = \frac{\partial Q_{v,\ 振动}}{\partial T} = \frac{\partial \frac{Nhv}{e^{hv/kT}-1}}{\partial T} = \frac{Nhv}{kT^2}\frac{1}{\left(e^{hv/2kT}-e^{-hv/2kT}\right)^2} = 6.410 \times 10^{-6}\ J/K$,实际上，其振动频率很高，可以采用低温近似。电子热容更可以忽略。

所以，将以上三者相加，$C_{V,\ 总} = 20.90\ J/K$，$C_{P,\ 总} = 29.12\ J/K$。而在 CCCBDB 上可以查得，$C_P = 28.84\ J/K$，相对误差为$0.9709\ \%$。

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：二氧化碳的转动可以进行积分近似，所以只需要转动波数——2349、1333、667、667 cm^{-1}。（$667\ cm^{-1}$对应的振动为Π_u，简并度为 2）

平动、转动等容热容：$C_{V,\ 平动} = \frac{3}{2}nR = 12.47\ J/K$，$C_{V,\ 转动} = nR = 8.314\ J/K$。

振动等容热容:$C_{V,\ 振动} = \frac{\partial Q_{v,\ 振动}}{\partial T} = \frac{\partial \frac{Nhv}{e^{hv/kT}-1}}{\partial T} = \frac{N(hv)^2}{kT^2}\frac{1}{\left(e^{hv/2kT}-e^{-hv/2kT}\right)^2}$(建议用 excel 算）得到$C_{V,\ 振动,\ 总} = 8.046\ J/K$。电子热容可以忽略。

所以将以上数值相加，得到$C_{V,总} = 28.83\, J/K$，$C_{P,总} = 37.14\, J/K$。而在 CCCBDB 上可以查得，$C_P = 37.13\, J/K$，相对误差为$0.02693\,\%$。

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： 氮气的摩尔热容。氮气的转动也可以进行积分近似，所以只需要转动波数$2330\ cm^{-1}$。

平动、转动等容热容：$C_{V,平动} = \frac{3}{2}nR = 12.47\, J/K$，$C_{V,转动} = nR = 8.314\, J/K$。

振动等容热容：$C_{V,振动} = 0.0138\, J/K$。电子热容可以忽略。

所以$C_{V,总} = 20.80\, J/K$，$C_{P,总} = 29.11\, J/K$。而在 CCCBDB 上可以查得，$C_P = 29.12\, J/K$，相对误差为$-0.03434\,\%$

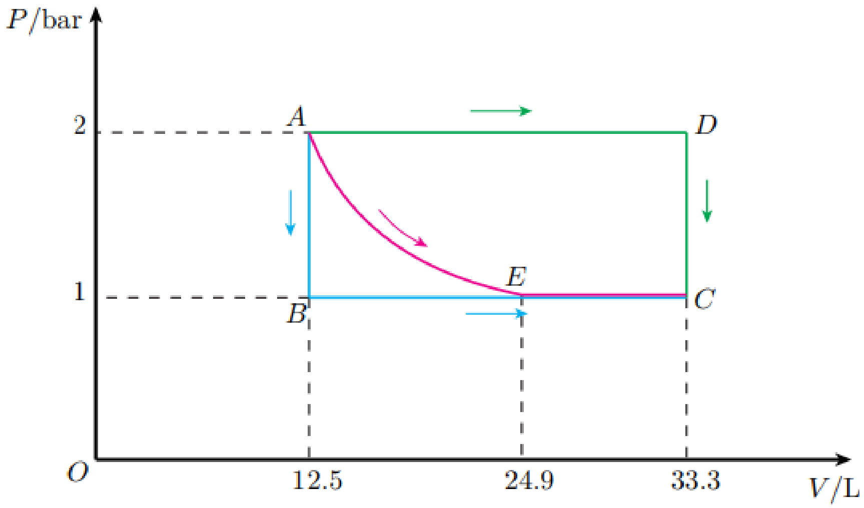
可逆等温膨胀：因为是理想气体，焓和内能都与体积无关。焓变 $\Delta H = C_P \Delta T = 0$，内能变化$\Delta U = C_V \Delta T = 0$，热$q = \Delta U - w = 322\ J$。

等外压膨胀：仍选取$P_{外} = 0.2\, bar$。因为始态和终态相同，焓变和内能变化都和前一个过程相同，都等于 0。热$q = \Delta U - w = 160\ J$。

注：对理想气体，物质的量不变时，封闭体系的$\Delta U \equiv C_V \Delta T$，$\Delta H \equiv C_P \Delta T$。

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：Ar的摩尔热容。由于Ar为单原子分子，所以其定压摩尔热容$C_{P,m} = \frac{3}{2}R + R = 2.5R$



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

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