1. 我们在课堂上推导了热容与温度无关的理想气体过程的常用公式：

$$\Delta S = C_V ln\left(T_{终}/T_{始}\right) + nRn\left(V_{终}/V_{始}\right)$$

请用统计热力学理想气体在同样条件下推出该公式。

解：因为是热容与温度无关的理想气体，因此各个运动自由度配分函数均可做近似处理。我们不妨假设该气体为线性分子，从统计热力学考虑各种运动的贡献。

平动：$S_{trans} = \frac{5}{2}Nk + Nkln\frac{f}{N}$，由于$f = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}V$，而在过程中，只会有$T$和$V$发生变化，所以$\Delta S_{trans} = Nkln\frac{T_{终}{}^{3/2}V_{终}}{T_{始}{}^{3/2}V_{始}} = \frac{3}{2}Nkln\frac{T_{终}}{T_{始}} + Nkln\frac{V_{终}}{V_{始}}$。

转动：如果是线性分子，$S_{rot} = Nk + Nkln\frac{kT}{\alpha hcB}$，所以$\Delta S_{rot} = Nkln\frac{T_{终}}{T_{始}}$。如果是非线性分子，$S_{rot} = \frac{3}{2}Nk + Nkln\left(\frac{kT}{hc}\right)^{3/2}\left(\frac{\pi}{ABC}\right)^{1/2}$，所以$\Delta S_{rot} = \frac{3}{2}Nkln\frac{T_{终}}{T_{始}}$

振动：因为是热容与温度无关的理想气体，所以振动只进行低温或高温近似。如果是低温近似，$S_{vib} = 0$，故$\Delta S_{vib} = 0$。如果是高温近似，$S_{vib,j} = Nk + Nkln\frac{kT}{h\nu_j}$，故$\Delta S_{vib,j} = Nkln\frac{T_{终}}{T_{始}}$。

当气体为线性分子且低温近似时，$C_V = \frac{5}{2}nR$，而$\Delta S = \frac{5}{2}Nkln\frac{T_{终}}{T_{始}} + Nkln\frac{V_{终}}{V_{始}}$，符合公式。

当气体为线性分子且高温近似时，$C_V = \frac{7}{2}nR$，而$\Delta S = \frac{7}{2}Nkln\frac{T_{终}}{T_{始}} + Nkln\frac{V_{终}}{V_{始}}$，符合公式。

当气体为非线性分子且低温近似时，$C_V = 3nR$，而$\Delta S = 3Nkln\frac{T_{终}}{T_{始}} + Nkln\frac{V_{终}}{V_{始}}$，符合公式。

当气体为非线性分子且高温近似时，$C_V = 4nR$，而$\Delta S = 4Nkln\frac{T_{终}}{T_{始}} + Nkln\frac{V_{终}}{V_{始}}$，符合公式。

另一证明：

$$dS_j = d\left(\frac{Q_j}{T} + Nklnf_j\right) = d\left(\frac{Q_j}{T}\right) + Nkd\left(lnf_j\right)$$

根据题干分析，可以确定独立基本变量为T和V，所以

$$d\left(\frac{Q_j}{T}\right) = \frac{dQ_j}{T} - \frac{Q_j}{T^2}dT \qquad d\left(lnf_j\right) = \left(\frac{\partial lnf_j}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial lnf_j}{\partial V}\right)_T dV$$

在第一个式子中，$\frac{dQ_j}{T} = \frac{dQ_j}{dT}\frac{dT}{T} = \left(\frac{\partial Q_j}{\partial T}\right)_{V,n}\frac{dT}{T} = C_V\frac{dT}{T}$。

在第二个式子中，由于只有平动配分函数与体积有关，所以$\left(\frac{\partial lnf_j}{\partial V}\right)_T dV = \frac{1}{f_j}\frac{\partial f_j}{\partial V}dV = \frac{dV}{V}$。而$\left(\frac{\partial lnf_j}{\partial T}\right)_V dT$这一项内，由于$Q_j = NkT^2\frac{\partial lnf_j}{\partial T}$，所以$\left(\frac{\partial lnf_j}{\partial T}\right)_V dT = \frac{Q_j}{NkT^2}dT$。

故而

$$dS_j = d\left(\frac{Q_j}{T}\right) + Nkd\left(lnf_j\right) = \frac{dQ_j}{T} - \frac{Q_j}{T^2}dT + Nk\frac{dV}{V} + \frac{Q_j}{T^2}dT$$

$$= C_V\frac{dT}{T} + Nk\frac{dV}{V}$$

所以求积分可以得到$\Delta S = C_V ln\frac{T_{终}}{T_{始}} + Nkln\frac{V_{终}}{V_{始}}$。

2. 理想气体（$2\ mol$，$300\ K$，$100\ kPa$）进行自由膨胀，终态为$50\ kPa$。请问计算 该过程的ΔS、$\Delta S_{环}$、ΔG和ΔA。然后请判断该过程的自发性，并指明判据。

解：自由膨胀，$P_{外} = 0$，自由膨胀为不可逆过程，理想气体的自由膨胀过程前后温度不变（这是由于初始情况下系统与环境的温度相同，不会导致传热，同时系统对外界不做功，也不会导致传热，$dq = 0$导致了温度不会发生变化），因此，系统的状态函数可用等温可逆过程的状态函数来代替。

$$\Delta S = C_V ln\frac{T_{终}}{T_{始}} + Nkln\frac{V_{终}}{V_{始}} = nRln2 = 11.53\ J/(mol\cdot K)$$

$$\Delta S_{环} = \frac{dq}{dT} = 0$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = C_p\Delta T - T\Delta S = -3459\ J/mol$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = C_V\Delta T - T\Delta S = -3459\ J/mol$$

$$\Delta S_{总} = \Delta S + \Delta S_{环} = 11.53\ J/(mol\cdot K) > 0$$

因此该过程为自发不可逆过程，因为$\Delta S_{总} > 0$。

3. 证明，对于固定物质的量的理想气体系统，如果C_V与温度无关，则C_P也与温度无关。

解：因为$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{n,p} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{n,p} + \left(\frac{\partial PV}{\partial T}\right)_{n,p} = C_V + nR$，故有下式成立

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial T}\right)_{p,n} = \left(\frac{\partial C_V + nR}{\partial T}\right)_{p,n} = \left(\frac{\partial C_V}{\partial T}\right)_{p,n}$$

由于C_V与温度无关——$\left(\frac{\partial C_V}{\partial T}\right)_{V,n} = C_V$，且$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{P,n} = C_V$（可见第五题），所以$\left(\frac{\partial C_P}{\partial T}\right)_{p,n} = \left(\frac{\partial C_V}{\partial T}\right)_{p,n} = \left(\frac{\partial\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,n}}{\partial T}\right)_{p,n} = \left(\frac{\partial\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{P,n}}{\partial T}\right)_{V,n} = \left(\frac{\partial C_V}{\partial T}\right)_{V,n} = 0$。

4. 对于理想气体，请证明$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,n}=0$，$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_{T,n}=0$。

解：

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,n}=\left(\frac{\partial G+TS}{\partial P}\right)_{T,n}=\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n}+T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,n}=V-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,n}=0$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_{T,n}=\left(\frac{\partial A+TS-PV}{\partial V}\right)_{T,n}=\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,n}+T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,n}-\left(\frac{\partial PV}{\partial V}\right)_{T,n}$$

$$=-P+T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,n}-\left(\frac{\partial nRT}{\partial V}\right)_{T,n}=-P+T\left(\frac{\partial nRT/V}{\partial T}\right)_{V,n}=0$$

注：选择状态函数取决于式子内含的基本变量，如$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_{T,n}$中，其基本变量为$V$、$T$、$n$，其对应的状态函数为$A$。

5. 对于理想气体，利用C_P和C_V关系式，证明$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{P,n}=C_V$。

解：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{P,n}=\left(\frac{\partial H-PV}{\partial T}\right)_{P,n}=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,n}-P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,n}=C_P-P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,n}$$

$$=C_P-P\left(\frac{\partial nRT/P}{\partial T}\right)_{P,n}=C_P-P\frac{nR}{P}=C_P-nR=C_V$$

注：由于此处题干中要求使用C_V和C_P的关系式，所以并不是按照 4 题注解，选取G为状态函数，而是从C_V和C_P的定义出发，选取了H。

另一种证明方法（没有运用到C_V和C_P的关系式）：

由于$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_{T,n}=0$（可见教材 212 页的例 6.1），$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n}=0$（可见教材 211 页的式 6-24），所以由$U=\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_{T,n}dP+\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{P,n}dT=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n}dV+\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,n}dT$可得，$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{P,n}dT=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,n}dT$。又由于$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,n}=C_V$，所以$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{P,n}=C_V$。