问题一：1.证明：对于连接任意两个状态 A,B 的任意两个可逆过程（1），(2)，假设（1），（2）两个可逆过程的熵变不等，即

$$\Delta S_{(1)} \neq \Delta S_{(2)}$$

则对于由 A 状态经过（1）到 B 状态再经过（2）返回 A 状态这一可逆循环，其熵变为

$$\Delta S_{ABA} = \Delta S_{(1)} - \Delta S_{(2)} \neq 0$$

即

$$\Delta S_{ABA} = \int_A^A \frac{dQ}{T} \neq 0$$

又由克劳修斯不等式，对任意循环

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

于是有

$$\Delta S_{ABA} = \int_A^A \frac{dQ}{T} < 0$$

故这一可逆过程的内能变化为

$$U_{ABA} = \int_A^A dQ < 0$$

由 A 状态回到 A 状态，物质竟然内能减少，也就是说相同的状态有不同的内能，这显然是荒谬的，因此假设错误。

故对于连接相同两个状态的不同的可逆过程，其熵变相等。

2.解：设 N 为气体具有的分子个数，n 为单个气体分子的（未被冻结的）自由度数目，T_A为气体在 A 处的温度（热力学温标 K），V_A, V_B, V_C分别为气体在 A,B,C 处的体积，P_A, P_B, P_C分别为气体在 A,B,C 处的压强。k_B代表玻尔兹曼常数。

对于 A 到 B 过程，由于其为等温膨胀并吸热Q_1，熵变为

$$\Delta S_{AB} = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

$$= \int_A^B \frac{PdV}{T_A}(\text{热力学第一定律})$$

$$= \int_{V_A}^{V_B} \frac{Nk_BT_AdV}{VT_A}$$

$$= Nk_B\ln\frac{V_B}{V_A}$$

对于 A 经过 C 到 B 过程，其熵变可分解为 A 到 C 和 C 到 B 两过程熵变之和，即

$$\Delta S_{ACB} = \Delta S_{AC} + \Delta S_{CB}$$

其中，对于 A 到 C 过程，由于其为绝热膨胀过程，与外界热量交换为 0，故熵变为 0，即

$$\Delta S_{AC} = \int_A^C \frac{dQ}{T} = \int_A^C \frac{0}{T} = 0$$

对于 C 到 B 过程，其熵变为

$$\Delta S_{CB} = \int_C^B \frac{dQ}{T}$$

$$= \int_C^B \frac{dU + PdV}{T}(\text{根据热力学第一定律})$$

$$=\int_C^B \frac{dU}{T}+\int_C^B \frac{PdV}{T}$$

$$=\int_{T_C}^{T_B} \frac{N\frac{n}{2}k_B dT}{T}+\int_{V_C}^{V_B} \frac{PdV}{\frac{PV}{Nk_BT}}(\text{根据理想气体状态方程})$$

$$=\frac{n}{2}Nk_B\ln\frac{T_C}{T_B}+Nk_B\ln\frac{V_B}{V_C}$$

$$=\frac{n}{2}Nk_B\ln\frac{\frac{P_cV_C}{Nk_B}}{\frac{P_BV_B}{Nk_B}}+Nk_B\ln\frac{V_B}{V_C}$$

$$=\frac{n}{2}Nk_B\ln\frac{P_BV_B}{P_cV_C}+Nk_B\ln\frac{V_B}{V_C}\dots\dots*$$

(i)因为 A 到 B 过程为等温过程，故

$$\mathrm{P}_AV_A=\mathrm{P}_BV_B=k_BNT_A\dots\dots①$$

(ii)因为 A 到 C 过程为绝热过程，故

$$\mathrm{P}_AV_A^{\gamma}=\mathrm{P}_CV_C^{\gamma}=\mathrm{constant}$$

$$\Longrightarrow \mathrm{P}_C\mathrm{V}_C=\frac{P_AV_A^{\gamma}}{V_C^{\gamma-1}}$$

其中$\gamma=\frac{n+2}{n}$，故

$$\mathrm{P}_C\mathrm{V}_C=\frac{P_AV_A^{\frac{n+2}{n}}}{V_C^{\frac{2}{n}}}\dots\dots②$$

将①、②式代入*式中，得

$$\Delta\mathrm{S}_{CB}=\frac{n}{2}Nk_B\ln\frac{\mathrm{P}_AV_A}{\frac{P_AV_A^{\frac{n+2}{n}}}{V_C^{\frac{2}{n}}}}+Nk_B\ln\frac{V_B}{V_C}$$

$$=\frac{n}{2}Nk_B\ln\frac{V_C^{\frac{2}{n}}}{V_A^{\frac{2}{n}}}+Nk_B\ln\frac{V_B}{V_C}$$

$$=\mathrm{N}k_B\ln\frac{V_B}{V_A}$$

故对于 A 经过 C 到 B 过程，其熵变为

$$\Delta\mathrm{S}_{ACB}=\Delta\mathrm{S}_{AC}+\Delta\mathrm{S}_{CB}$$

$$=\mathrm{N}k_B\ln\frac{V_B}{V_A}$$

故$\Delta S_{AB}=\Delta S_{ACB}$，A 到 B 过程的熵变等于 A 经过 C 到 B 过程的熵变。

问题二：本题中气体对外做的功 W 为正表示对外做正功（体积膨胀），为负表示对外做负功（体积收缩）；和外界交换的热量 Q 为正代表吸热，为负代表放热；内能变化$\Delta\mathrm{U}$为正代表内能增加，为负代表内能减少。

1.解：设气体的物质的量为 n，定容热容量为C_V（若气体为空气，则常温下$\mathrm{C}_V=\frac{5}{2}\mathrm{N}_Ak_B$）。

N_A代表，k_B代表玻尔兹曼常数。

$1\to 2$过程中，气体温度不变，故其内能变化为 0，即

$$\Delta\mathrm{U}_{1\to 2}=0$$

对外界做功为

$$\mathrm{W}_{1\to 2}=\int_{V_1}^{V_2}pdV=\int_{V_1}^{V_2}\frac{nN_Ak_BT_2dV}{V}=nN_Ak_BT_2\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V}=nN_Ak_BT_2\ln\frac{V_2}{V_1}$$

根据热力学第一定律，和外界交换的热量为

$$\mathrm{Q}_{1\to 2}=\Delta\mathrm{U}_{1\to 2}+W_{1\to 2}=nN_Ak_BT_2\ln\frac{V_2}{V_1}$$

$2\to 3$过程中，气体体积不变，故其对外界做功为 0，即

$$\mathrm{W}_{2\to 3}=0$$

内能变化为

$$\Delta\mathrm{U}_{2\to 3}=nC_V(T_1-T_2)$$

根据热力学第一定律，与外界交换的热量为

$$\mathrm{Q}_{2\to 3}=\Delta\mathrm{U}_{2\to 3}+W_{2\to 3}=nC_V(T_1-T_2)$$

$3\to 4$过程中，气体温度不变，故其内能变化为 0，即

$$\Delta\mathrm{U}_{3\to 4}=0$$

对外界做功为

$$\mathrm{W}_{3\to 4}=\int_{V_2}^{V_1}pdV=\int_{V_2}^{V_1}\frac{nN_Ak_BT_1dV}{V}=nN_Ak_BT_1\int_{V_2}^{V_1}\frac{dV}{V}=nN_Ak_BT_1\ln\frac{V_1}{V_2}$$

根据热力学第一定律，和外界交换的热量为

$$\mathrm{Q}_{3\to 4}=\Delta\mathrm{U}_{3\to 4}+W_{3\to 4}=nN_Ak_BT_1\ln\frac{V_1}{V_2}$$

$4\to 1$过程中，气体体积不变，故其内能变化为 0，即

$$\mathrm{W}_{4\to 1}=0$$

根据理想气体状态方程，气体内能变化为

$$\Delta\mathrm{U}_{4\to 1}=nC_V(T_2-T_1)$$

根据热力学第一定律，和外界交换的热量为

$$\mathrm{Q}_{4\to 1}=\Delta\mathrm{U}_{4\to 1}+W_{4\to 1}=nC_V(T_2-T_1)$$

2.解：整个循环气体从热源总共吸收的热量Q_2为

$$\mathrm{Q}_2=\mathrm{Q}_{1\to 2}=nN_Ak_BT_2\ln\frac{V_2}{V_1}$$

对外做功为

$$\mathrm{W}_{tot}=\mathrm{W}_{1\to 2}+\mathrm{W}_{2\to 3}+\mathrm{W}_{3\to 4}+\mathrm{W}_{4\to 1}=nN_Ak_BT_2\ln\frac{V_2}{V_1}+nN_Ak_BT_1\ln\frac{V_1}{V_2}$$

$$=nN_Ak_B(T_2-T_1)\ \ln\frac{V_2}{V_1}$$

此热机的效率为

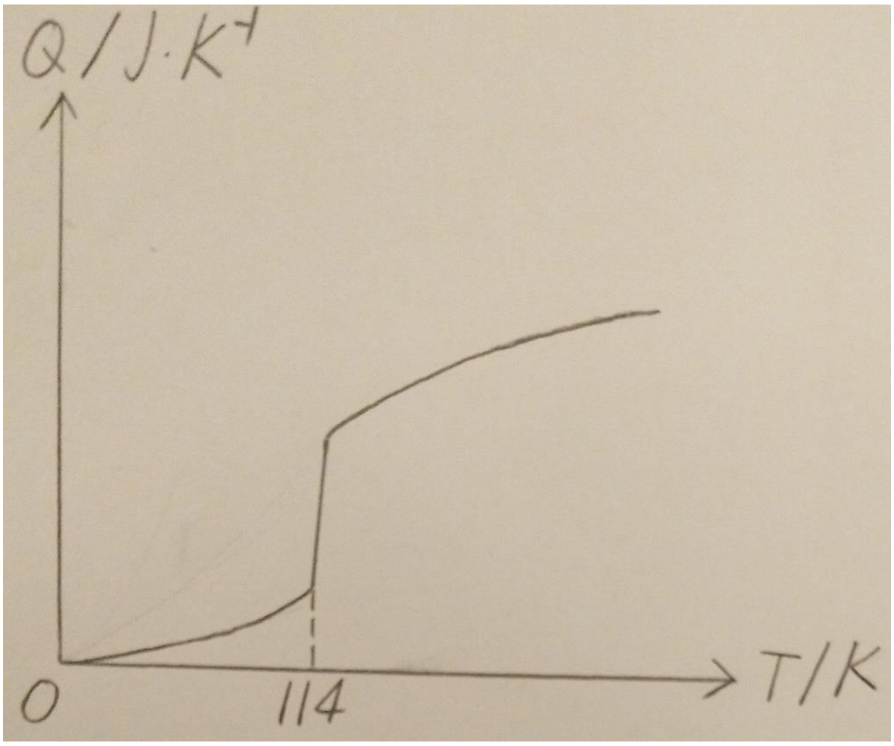
$$\eta=\frac{\mathrm{W}_{tot}}{\mathrm{Q}_2}=\frac{nN_Ak_B(T_2-T_1)\ln\frac{V_2}{V_1}}{nN_Ak_BT_2\ln\frac{V_2}{V_1}}=\frac{T_2-T_1}{T_2}$$

此热机的效率与工作于T_1和T_2两个热源的 Carnot 热机的效率相等。

因为根据热力学第二定律，所有热机中可逆热机效率最高，且对于任何可逆热机，这一效率

都为$\frac{T_2-T_1}{T_2}$。

问题三：答：如图。



作图依据：由于$C_P/T-T$图中线上各点都为可逆过程，故

$$dS(T)=\frac{dQ}{T}=\frac{C_V dT}{T}$$

则

$$[S(T)]'=\frac{dS(T)}{dT}=\frac{C_V}{T}$$

因此 S-T 图中曲线的斜率即为$C_P/T-T$图中曲线上相同横坐标处的函数值。