

中国科学技术大学物理学院  
2023~2024 学年第二学期考试试卷

课程名称: 热力学与统计物理 (A) 课程代码: \_\_\_\_\_

开课院系: 物理学院 考试形式: 闭卷

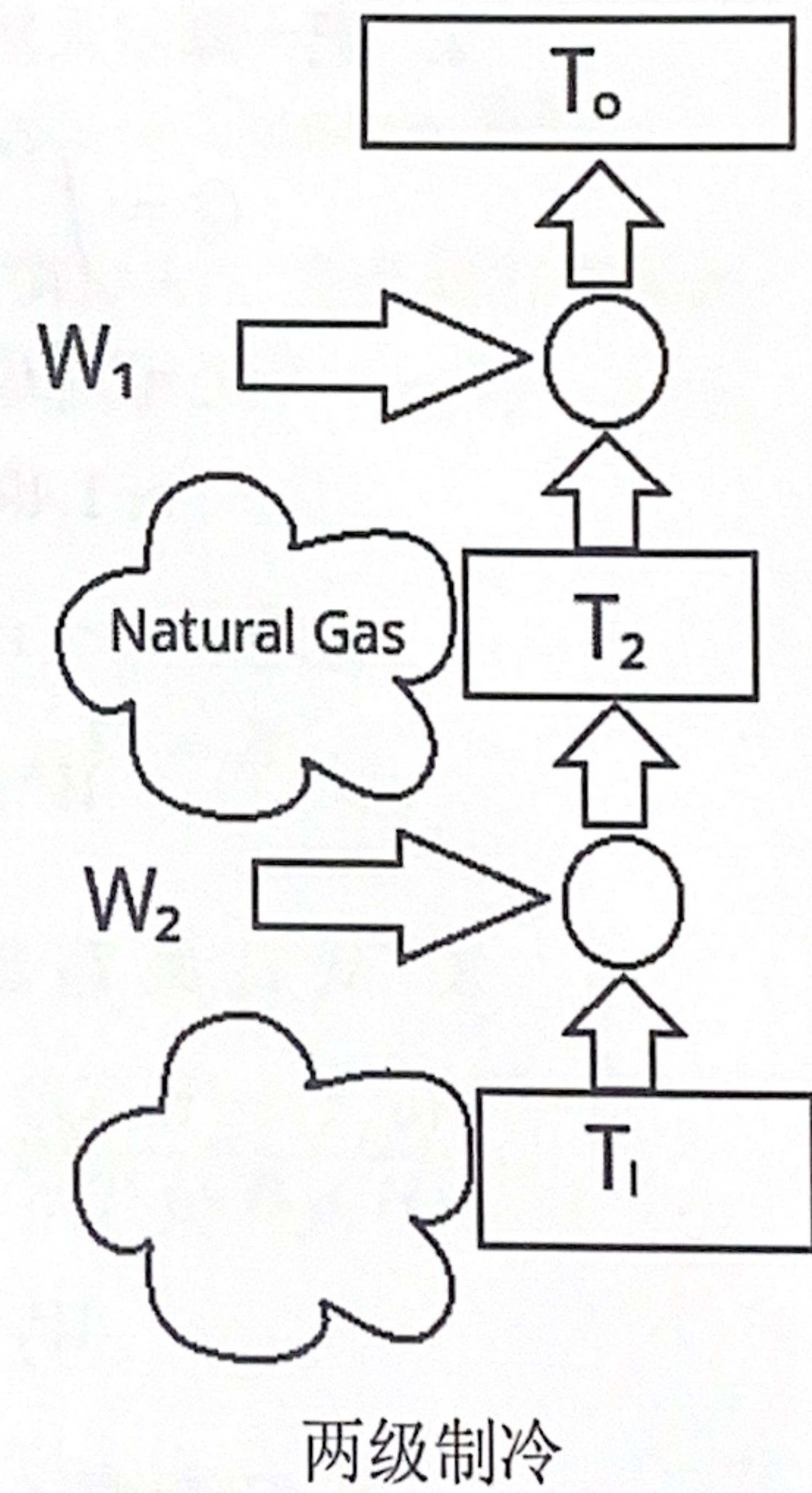
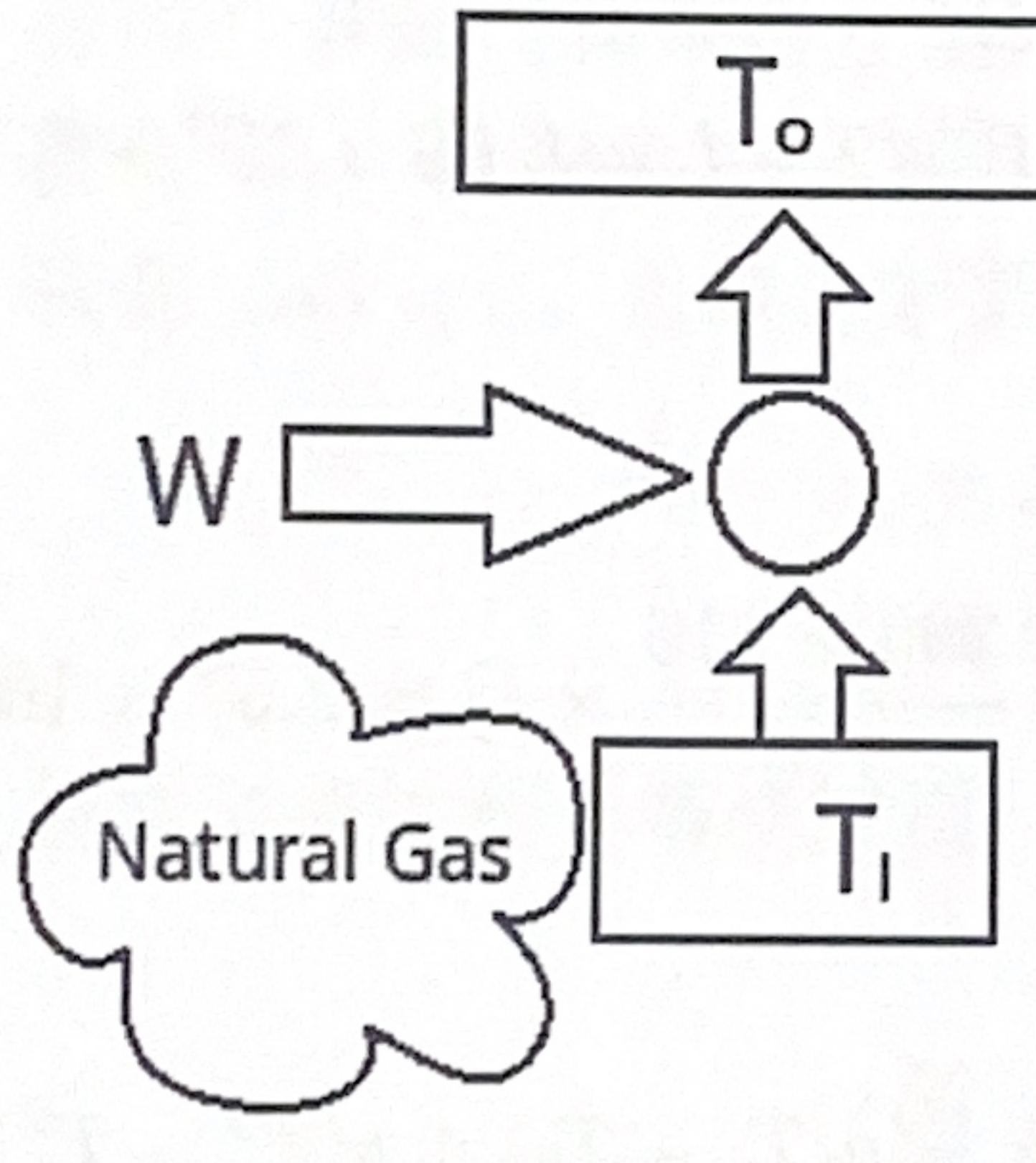
姓名: \_\_\_\_\_ 学号: \_\_\_\_\_ 专业: \_\_\_\_\_

一、 天然气的运输和存储通常需要降温变为液化天然气以减小体积。用如下简化模型考虑天然气液化过程的能量消耗问题。常压下天然气的沸点  $T_b \approx 110\text{ K}$  (约为  $-160^\circ\text{C}$ )，汽化热  $L = 8.19 \times 10^3\text{ J/mol}$ 。一个大气压下天然气的等压比热可近似为

$$C_p = 18.13 + 8.34 \times 10^{-2}T(\text{J/mol} \cdot \text{K})。$$

1. 理想制冷机的工作过程可以看成是理想热机的逆过程，求一个理想制冷机把热量  $Q$  从温度为  $T_2$  的冷源转移到温度为  $T_1$  的热源需要的作功量  $W$ 。

(装订线内不要答题)



2. 如果液化天然气的制冷过程是单级的，即天然气直接和温度为  $T_l$  的冷源进行热交换，制冷机把这部分热从冷源转移到温度为  $T_o$  的环境中去。取  $T_o$  为室温 (300 K)，求这种情况下，把一摩尔天然气液化需要做功的最小值。
3. 如果液化天然气的制冷过程是两级的，即有两个制冷机，一个工作于  $T_o$  和  $T_2$  之间，另一个工作于  $T_2$  和  $T_l$  之间。先把天然气和  $T_2$  冷源接触，当温度降到  $T_2$  后，再把天然气和  $T_l$  的冷源接触。取  $T_2$  为 240 K (丙烷的沸点)，求在理想情况下，和单级过程相比，两级制冷过程能够节省多少作工量？

1.

$$Q_1 = W_{12} = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$Q_2 = W_{34} = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{W}{W + Q_2} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$$1 + \frac{Q_2}{W} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}$$

$$\frac{Q_2}{W} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \Rightarrow W = \frac{T_1 - T_2}{T_2} Q_2$$

2. 把一摩尔天然气从  $T_o$  开始到液化需要放出热量为

$$\begin{aligned} Q &= \int_{T_l}^{T_o} C_p(\tau) d\tau + L = \int_{T_l}^{T_o} (a + b\tau) d\tau + L \\ &= a(T_o - T_l) + b(T_o^2 - T_l^2)/2 + L = 6.69 \times 10^3 + 8.19 \times 10^3 \\ &\simeq 1.49 \times 10^4 \text{ J} \end{aligned}$$

做功

$$W = \frac{T_o - T_l}{T_l} \times Q = \frac{300 - 110}{110} \times Q = 2.57 \times 10^4 \text{ J}$$

3. 从  $T_o$  到  $T_2$  放出热量

$$Q_1 = \int_{T_2}^{T_o} (a + b\tau) d\tau = a(T_o - T_2) + b(T_o^2 - T_2^2)/2$$

$$W_1 = \frac{T_o - T_2}{T_2} Q_1$$

从  $T_2$  到液化放出热量

$$Q_2 = \int_{T_l}^{T_2} (a + b\tau) d\tau + L = a(T_2 - T_l) + b(T_2^2 - T_l^2)/2 + L$$

$$= Q - Q_1$$

$$W_2 = \frac{T_o - T_l}{T_l} Q_2$$

节省的功为

$$\begin{aligned}\Delta W &= W - (W_1 + W_2) = \frac{T_o - T_l}{T_l}(Q_1 + Q_2) - \frac{T_o - T_2}{T_2}Q_1 - \frac{T_o - T_l}{T_l}Q_2 \\ &= \frac{T_o - T_l}{T_l}Q_1 - \frac{T_o - T_2}{T_2}Q_1 = \left(\frac{T_o}{T_l} - \frac{T_o}{T_2}\right)Q_1 \\ &= \left(\frac{300}{110} - \frac{300}{240}\right)\left[18.13(300 - 240) - 8.34 \times 10^{-2} \times (300^2 - 240^2)/2\right] \\ &= 3.8 \times 10^3 \text{ J}\end{aligned}$$

二、节流过程是一个非常重要的制冷过程。其原理是：一个多孔塞把容器分为左右两个部分。左右两边各有一个活塞，一个推一个拉，使得左、右两边气体温度和压强分别保持在  $T_1, p_1$  和  $T_2, p_2$ 。整个容器对外绝热。

1. 证明理想的节流过程是等焓过程。
2. 已知气体的状态方程  $V = V(T, p)$  和等压热容  $C_p = C_p(T, p)$ ，求该气体的 Joule-Thomson 系数  $\mu_{JT}$ ，即

$$\mu_{JT} = \lim_{p_2 \rightarrow p_1} \frac{T_2 - T_1}{p_2 - p_1}$$

3. 求理想气体的 Joule-Thomson 系数。
4. 如果实际气体的状态方程可以用如下方程近似，

$$p = \frac{RT}{V} + \frac{c(T - T_b)}{V^2}$$

其中  $c$  和  $T_b$  为大于零的常数。求该气体的 Joule-Thomson 系数。

1. 假设一开始气体都在左侧，内能为  $U_1$ ，体积为  $V_1$ ，完全到右侧后内能为  $U_2$ ，体积为  $V_2$ 。整个过程对外做功总量为  $\Delta W = p_2 V_2 - p_1 V_1$ ，吸热  $\Delta Q = 0$ 。由热力学第一定律

$$U_2 - U_1 = \Delta Q - \Delta W = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

$$H_2 = U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1 = H_1$$

因此节流过程是等焓过程。

2.

$$\begin{aligned}\mu_{JT} &= \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{\partial(T, H)}{\partial(p, H)} = \frac{\partial(T, H)}{\partial(T, p)} \frac{\partial(T, p)}{\partial(p, H)} \\ &= -\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T / \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\end{aligned}$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad H = G + TS$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T + T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p$$

$$\mu_{JT} = \frac{1}{C_p} \left[ T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V \right]$$

3. 理想气体  $V = RT/p$ ,

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V = 0$$

$$\mu_{JT} = 0$$

4.

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p &= \frac{\partial(V, p)}{\partial(T, p)} = \frac{\partial(V, p)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(T, p)} \\ &= -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V / \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\left[\frac{R}{V} + \frac{c}{V^2}\right] / \left[-\frac{RT}{V^2} - 2\frac{c(T - T_B)}{V^3}\right] \\ T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V &= \frac{\frac{RT}{V} + \frac{cT}{V^2}}{\frac{RT}{V^2} + \frac{2c(T - T_B)}{V^3}} - V = \frac{c(2T_B - T)}{RT + 2c(T - T_B)/V} \\ \mu_{JT} &= \frac{1}{C_p} \frac{c(2T_B - T)}{RT + 2c(T - T_B)/V}\end{aligned}$$

三、高温下的固体表面能对固体生长具有重要影响。用如下简化模型讨论高温下固体表面能的测量。假设在高温下，固体可以改变形状，但是体积保持不变。【提示：外力  $\mathcal{F}$  和表面张力对外做元功表达式： $dW = -\mathcal{F}dL - \sigma dA$ 】

1. 单位表面能只和温度有关，和总表面积  $A$  无关。已知表面张力系数  $\sigma(T)$ ，求单位表面的内能  $u(T)$ 、自由能  $f(T)$  和熵  $s(T)$ 。
2. 在不施加外力的情况下，达到平衡时固体的形状是什么？
3. 施加一个外力后固体被拉成一个圆柱体，其底面垂直于外力。当外力为  $\mathcal{F}$  时，达到平衡后圆柱体的底面半径为  $R$ ，高度为  $L$ 。请计算表面张力系数  $\sigma$ 。

1.

$$dF = -SdT + \sigma dA$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_T = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_A = -\sigma'$$

$$S(T, A) = S(T, 0) - \sigma' A$$

当表面积为零时，表面熵为零，因此

$$S(T, A) = -\sigma' A \quad s(T) = \frac{S}{A} = -\sigma'$$

$$U(T, A) = u(T)A = F + TS$$

$$u = \frac{U}{A} = \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_T = \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_T + T\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_T = \sigma - T\sigma'$$

$$f = u - Ts = \sigma$$

2. 在保持温度和体积不变，达到平衡后体系自由能极小，因此表面积应该极小。形状应该是球面。
3. 变为底面半径为  $r$  长度为  $l$  的圆柱体后，表面积  $A = 2\pi r^2 + 2\pi r l$ 。总体积  $V = \pi r^2 l$  保持不变，因此  $l = V/(\pi r^2)$ ， $A = 2\pi r^2 + 2V/r$ ，

$$dF = -SdT + \mathcal{F}dl + \sigma dA = -SdT - \frac{2V\mathcal{F}}{\pi r^3} dr + \sigma(4\pi r - 2V/r^2)dr$$

$$= -SdT + [\sigma(4\pi r - 2V/r^2) - 2V\mathcal{F}/(\pi r^3)]dr$$

达到平衡后，自由能极小，有

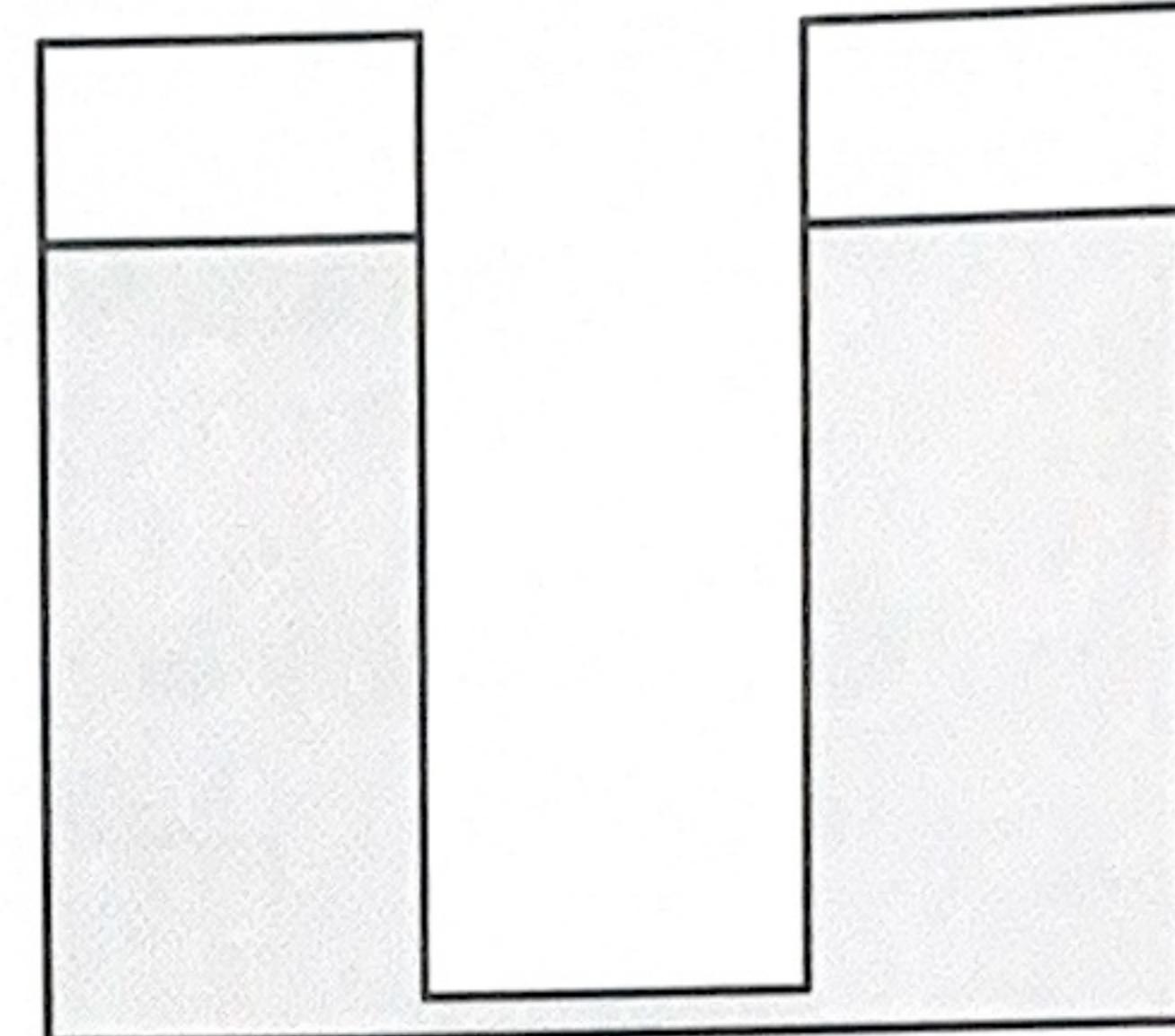
$$\sigma(4\pi r - 2V/r^2) - 2V\mathcal{F}/(\pi r^3) = 0$$

$$\sigma = \frac{2V\mathcal{F}}{\pi r^3} \frac{1}{4\pi r - 2V/r^2} = \frac{2\pi r^2 l \mathcal{F}}{\pi r^3} \frac{1}{4\pi r - 2\pi r^2 l/r^2}$$

$$= \frac{\mathcal{F}l}{\pi r(2r - l)}$$

四、用两流体模型讨论超流  $^4\text{He}$  的热力效应（也称为喷泉效应）。在两流体模型中， $\lambda$  相变后液氦可以看成是超流液氦和正常液氦共存的系统。这是一种特殊的两相共存系统，二者共存于同一容器中并且达到相平衡。其中超流液氦可以看成是宏观量子系统，其熵和占据体积可以视为零。

1. 如图，用一个细管把两个液氦连接起来。管子很细，只有超流液氦可以通过，正常液氦无法通过。如果两边温度相同，两边的液面高度保持相同。请解释这个现象，即为何两边的正常液氦没有直接接触但液面仍然等高。
2. 如果把右边液氦加热，温度提高  $\Delta T$ ，两边液面的高度会发生什么变化（不考虑液氦的蒸发）？假设液氦的摩尔体积随温度变化很小，重力加速度为  $g \simeq 10\text{m}/\text{s}^2$ ，那么达到新的平衡后，两边液面高度相差多少？
3. 低温常压下，液氦的等压比热  $c_p \simeq CT^{6.2}$ ，其中  $C = 2\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ，质量密度  $\rho \simeq 125\text{ kg/m}^3$ ，摩尔质量为 4 g。利用这些数据估计左右两个容器的温度分别是 1 K 和 1.5 K 时两边液面的高度差。



1. 由于超流液氦可以通过细管，因此两边的超流液氦必须保持化学势相同。同时正常液体和超流液体也达到平衡，因此两边的正常流体化学势也相同。而化学势是温度  $T$  和压强  $p$  的函数，因此两边温度相同时，压强也相同。
- 2.

$$d\mu = -sdT + vdp$$

超流液氦的  $s$  和  $v$  均可以当成零，因此平衡时超流液氦的化学势是常数。由此正常液氦的化学势也是常数，

$$\begin{aligned} 0 &= -sdT + vdp \quad \Rightarrow \quad \frac{dp}{dT} = \frac{s}{v} \\ \Delta p &= \rho g \Delta h = \int_T^{T+\Delta T} \frac{s}{v} dT \\ \Delta h &= \int_T^{T+\Delta T} \frac{s}{v \rho g} dT = \int_T^{T+\Delta T} \frac{s}{mg} dT \end{aligned}$$

### 3. 熵

$$\begin{aligned}
 C_p(T) &= CT^a \quad a = 6.2 \\
 S(T) &= S(0) + \int_0^T \frac{C_p(\tau)}{\tau} d\tau = \int_0^T C\tau^{a-1} d\tau \\
 &= \frac{C}{a} T^a \\
 \Delta h &= \int_1^{1.5} \frac{\frac{C}{a} T^a}{mg} dT \\
 &= \frac{C}{a(a+1)mg} [T_2^{a+1} - T_1^{a+1}] \\
 &\simeq 0.02 \text{ m}
 \end{aligned}$$

五、为了更好地描述实际气体，有人提出把 van der Waals 方程推广为更一般的两参数状态方程

$$p(T, V) = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{(V-b)^2}$$

其中  $b$  为常数，反映气体分子之间的排斥作用； $a(T)$  是温度的函数，反映分子间的吸引作用。由于物理上的考虑， $b$  和  $a(T)$  需要满足一些条件。例如在相同条件下，排斥作用应该使得压强变大，因此  $b > 0$ 。

1. 在相同条件下，吸引作用应该使得压强减小。请问这一要求对  $a(T)$  或者其一阶导数  $a'(T)$ 、二阶导数  $a''(T)$  的符号有何约束？
2. 计算实际气体和理想气体的熵的差别  $\Delta S(T, V)$ 。
3. 考虑吸引相互作用后，系统更加微观有序，因此相同温度和体积时，吸引作用导致实际气体的熵低于理想气体的熵。利用这个条件判断  $a$ 、 $a'(T)$  或者  $a''(T)$  的正负号。
4. 实验发现在相同温度下，实际气体的等容热容随压强增加变大。利用这个条件判断  $a$ 、 $a'(T)$  或者  $a''(T)$  的正负号。
  
1. 考虑吸引作用后， $p$  减小，从  $p$  的表达式可以得到  $a(T) > 0$ 。

2.

$$dF = -SdT - pdV$$

$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T &= T \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = T \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right)_V \\ &= T \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V = -\frac{T a''}{V^2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_V(T, V) &= C_V(T, \infty) + \int_{\infty}^V \left( \frac{\partial C_V(T, v)}{\partial v} \right)_T dv = C_V(T, \infty) - \int_{\infty}^V \frac{T a''}{v^2} dv \\ &= C_V^0(T) + \frac{T a''}{V} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} dS &= \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = \frac{C_V}{T} dT + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \\ &= \left[ \frac{C_V^0(T)}{T} + \frac{a''}{V} \right] dT + \left[ \frac{R}{V-b} - \frac{a'}{V^2} \right] dV \end{aligned}$$

$$S(T, V) = S_0(T_0, V_0) + R \ln \frac{V-b}{V_0-b} + a'(T_0) \left[ \frac{1}{V} - \frac{1}{V_0} \right]$$

$$+ \int_{T_0}^T \frac{C_V^0(\tau)}{\tau} d\tau + \frac{a'(T) - a'(T_0)}{V}$$

$$= S_0(T_0, V_0) + R \ln \frac{V-b}{V_0-b} - \frac{a'(T_0)}{V_0} + \int_{T_0}^T \frac{C_V^0(\tau)}{\tau} d\tau + \frac{a'(T)}{V}$$

$$= S_0(T_0, V_0) + R \ln \frac{V}{V-V_0} - \frac{a'(T_0)}{V_0} + \int_{T_0}^T \frac{C_V^0(\tau)}{\tau} d\tau + R \ln \frac{V-b}{V} + \frac{a'(T)}{V}$$

$$= S_0(T, V) + R \ln \frac{V-b}{V} + \frac{a'(T)}{V}$$

$$\Delta S = R \ln \frac{V-b}{V} + \frac{a'(T)}{V}$$

3. 相互作用导致熵减小，因此  $a'(T) < 0$

4. 压强增大  $\Rightarrow$  体积减小，因此压强增大热容变大意味着体积减小时热容变大，因此  $a'' > 0$ 。