

中国科学技术大学物理学院  
2020~2021 学年第 2 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: \_\_\_\_\_

题 号	一	二	三	四	五	总 分
得 分						
阅卷人						

一、 把  $\text{CO}_2$  和空气当成两种不同的理想气体，由  $N_1$  摩尔  $\text{CO}_2$  和  $N_2$  摩尔的空气组成的混合气体的 Gibbs 自由能为

$$G(T, p, N_1, N_2) = N[x_1\mu_1(T, p, x_1) + x_2\mu_2(T, p, x_2)],$$

其中  $N = N_1 + N_2$  为混合气体的总摩尔数， $x_i = N_i/N$  和  $\mu_i$  分别是混合后第  $i$  种气体的摩尔比例和化学势，

$$\mu_i(T, p, x_i) = \phi_i(T) + RT \ln p + RT \ln x_i,$$

$\phi_i$  为只依赖于温度的函数。保持温度和压强不变，通过某种方法把  $\text{CO}_2$  和空气分离出来。

1. 求分离前后总体积的改变。
2. 求分离前后熵改变量。
3. 求分离前后 Gibbs 自由能的改变量。
4. 判断这种分离是否可以自发实现。

1.

$$V_i = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, N_1, N_2} = \frac{NRT}{p}$$
$$V_f = \frac{N_1 RT}{p} + \frac{N_2 RT}{p} = \frac{NRT}{p}$$
$$\Delta V = V_f - V_i = 0$$

2.

$$S_i = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, N_1, N_2} = N_1 s_1^0 + N_2 s_2^0 - NR(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$
$$S_f = N_1 s_1^0 + N_2 s_2^0$$
$$\Delta S = NR(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

3.

$$G_i = N_1[g_1 + RT \ln x_1] + N_2[g_2 + RT \ln x_2]$$

$$G_f = N_1 g_1 + N_2 g_2$$

$$\Delta G = G_f - G_i = -N_1 RT \ln x_1 - N_2 RT \ln x_2 = -NRT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

4.  $x_1, x_2 < 1 \Rightarrow \Delta G > 0$ , 等压等温下, 自发过程使得自由能变小。而CO<sub>2</sub>分离前后, 自由能变大, 因此不可能自发发生。

二、 1 摩尔 van der Waals 气体的状态方程为

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

其中  $p, V, T$  分别是压强、体积、温度,  $a, b$  则是两个大于零的常数,  $R$  为理想气体常数。

1. 某理想 Carnot 热机此气体为工作物质, 工作于  $T_1$  热源和  $T_2$  的冷源之间。请在  $p - V$  图上大体画出工作过程。
2. 同上, 在和  $T_1$  热源接触时, 气体体积从  $V_1$  膨胀到  $V_2$ , 求这一过程吸热  $Q_1$ 。
3. 求每经过一个循环的热机做功  $W$ 。

1. 1、等温膨胀; 2、绝热膨胀; 3、等温压缩; 4、绝热压缩。图略。

2.

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$
$$\Delta Q_1 = T_1 \Delta S = T_1 \int_{V_1}^{V_2} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = T_1 \int_{V_1}^{V_2} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$$
$$= T_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{R}{V - b} dV = RT_1 \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b}$$

### 3. 工作效率为

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$$W = \eta Q_1 = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b}$$

三、 黑体辐射可以看成是处于平衡态下的光子气体。

1. 从电动力学可以得到黑体辐射能量  $U(T, V) = u(T)V$ , 并且压强  $p = u(T)/3$ 。其中  $T$  为温度,  $u(T)$  为能量密度, 只和温度有关。利用热力学关系求  $u(T)$  的表达式。
2. 从统计力学可以推导处平衡态下平均光子数目为  $N = bVT^3$ , 其中  $b$  为常数。根据某些模型宇宙大爆炸380000 年后, 宇宙温度降低到  $3000K$  以下。在此温度以下光子和物质脱耦合, 宇宙的背景光子数基本保持不变。请证明这等价于光子气的熵保持不变, 因此对于背景辐射来说, 在这之后的宇宙膨胀可以等价于绝热膨胀。
3. 目前宇宙背景辐射温度大约为  $3 K$ , 估计从大爆炸 380000 年后到现在宇宙体积膨胀几倍?

1.

$$dF = -SdT - pdV$$

$$u(T) = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial(F + TS)}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

$$= -p + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{u}{3} + \frac{T}{3}\frac{du}{dT}$$

$$\frac{du}{dT} = 4u \Rightarrow u = aT^4$$

$$U(T, V) = aT^4V$$

2.

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 4aT^3V$$

$$S(T, V) = S(T = 0, V) + \int_0^T \frac{C_V(\tau, V)}{\tau} d\tau = 0 + \int_0^T 4a\tau^2V d\tau$$

$$= \frac{4a}{3}T^3V$$

因此如果粒子数  $N \propto T^3V$  保持不变, 那么熵也保持不变。也就是说在光子和物质脱耦合之后背景辐射可以看成是绝热膨胀。

3.

$$V_i T_i^3 = V_f T_f^3$$

$$\frac{V_f}{V_i} = \left(\frac{T_i}{T_f}\right)^3 = 10^9$$

四、考虑非简谐效应后，温度为  $T$  时一摩尔晶体的压强可近似为

$$p(T, V) = f(V) + T g(V),$$

其中  $f(V)$  和  $g(V)$  为两个只依赖于体积  $V$  的函数。假设晶体的等容热容服从 Dulong-Pettit 定律， $C_V \equiv 3R$ ， $R$  为理想气体常数。

1. 把  $g(V)$  用可观测量，例如热容、等压膨胀系数  $\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  和等温压缩系数  $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$  等，表示出来。
2. 以温度和体积为自变量，写出晶体的内能  $U(T, V)$ 。
3. 体积、压强和温度分别从为  $V$ 、 $p$  和  $T$  的晶体受到剧烈冲击后体积变为  $V_s$ ，并且受冲击后内能  $U_s$  相对于冲击前的内能  $U$  的改变量满足如下 Hugoniot 条件

$$U_s - U = \frac{1}{2}(V_s - V)(p_s + p).$$

请用  $V, p, T$  和  $V_s$  表示出受冲击后的压强  $p_s$ 。

1.

$$\begin{aligned} g(V) &= \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial(p, V)}{\partial(T, V)} = \frac{\partial(p, T)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(p, V)}{\partial(p, T)} \\ &= -\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p / \left[ -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right] \\ &= \beta/\kappa_T \end{aligned}$$

2.

$$\begin{aligned} dF &= -SdT - pdV \\ dU &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = C_V dT + \left( \frac{\partial(F + TS)}{\partial V} \right)_T dV \\ &= C_V dT + \left[ \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T + T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right] dV \\ &= C_V dT + \left[ -p + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right] dV = C_V dT + [-(f + Tg) + Tg] dV \\ &= C_V dT - fdV \\ U &= U_0 + C_V(T - T_0) - \int_{V_0}^V f dV \end{aligned}$$

3.

$$\begin{aligned}
 U_s &= U + C_V(T_s - T) - \int_V^{V_s} f dV \\
 U_s - U &= C_V(T_s - T) - \int_V^{V_s} f dV \\
 &= \frac{1}{2}(V_s - V)(p_s + p) \\
 T_s &= T + \frac{(V_s - V)(p_s + p)}{2C_V} + \frac{1}{C_V} \int_V^{V_s} f dV \\
 p_s &= f(V_s) + T_s g(V_s) = f(V_s) + \left[ T + \frac{(V_s - V)(p_s + p)}{2C_V} + \frac{1}{C_V} \int_V^{V_s} f dV \right] g(V_s) \\
 &= f(V_s) + \left[ T + \frac{(V_s - V)p}{2C_V} + \frac{1}{C_V} \int_V^{V_s} f dV \right] g(V_s) + \frac{(V_s - V)g(V_s)}{2C_V} p_s \\
 p_s &= \frac{f(V_s) + \left[ T + \frac{(V_s - V)p}{2C_V} + \frac{1}{C_V} \int_V^{V_s} f dV \right] g(V_s)}{1 - (V_s - V)g(V_s)/(2C_V)}
 \end{aligned}$$

五、水具有很多和其它物质不同的性质。

1. 一个大气压附近水的密度为  $\rho_W$ , 冰的密度为  $\rho_I$ , 冰融化为水的潜热为  $L$ , 求压强从  $p$  变成  $p + \Delta p$  后, 水的熔点分别改变多少?
2. 一般的液体凝固后密度变大, 这会导致温度略低于熔点时, 全部液体都会凝固变为固体。请解释这个现象。
3. 由于冰的密度低于水的密度, 这样地球表面的温度略低于冰的熔点时, 达到热力学平衡后, 水并不会全部变成冰。请解释这种现象。
4. 已知重力加速度为  $g$ , 计算温度降低  $\Delta T$  后浮在水面上冰的厚度。

1.

$$\begin{aligned}
 dG &= -SdT + Vdp \\
 &\quad - S_W \Delta T + V_W \Delta p = -S_I \Delta T + V_I \Delta p \\
 \frac{\Delta p}{\Delta T} &= \frac{S_W - S_I}{V_W - V_I} = \frac{T(S_W - S_I)}{T(M/\rho_W - M/\rho_I)} \\
 &= \frac{L}{TM(1/\rho_W - 1/\rho_I)}
 \end{aligned}$$

2. 一般液体凝固后密度变大, 熔点变高。当温度略低于常压的熔点后, 表面液体凝固, 在重力作用下沉到液体底部。底部的压强较大, 熔点相应较高, 因此沉落之后的固体不会熔化, 仍然保持固体状态。而液体表面保持在常压, 可以继续凝固。因此只要温度略微低于常压下的熔点, 所有液体都会凝固。

3. 对于水来说，凝固后密度变大，熔点变低。表面部分的水凝固成冰之后，浮在水面，使得水面压强变大。当冰厚度足够大时，熔点低于环境温度后，剩下的水就不会继续凝固。
4. 冰的厚度为 $h$ ，水面的压强变大 $\Delta p = \rho_I gh$ ,

$$\rho_I gh = \Delta p = \frac{L\Delta T}{TM(1/\rho_W - 1/\rho_I)}$$
$$h = \frac{L\Delta T}{gTM(\rho_I/\rho_W - 1)}$$