

中国科学技术大学物理学院  
2021~2022 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						

( 装订线内不要答题 )

一、考虑一个氢汽车的加气问题。假设在加气站里氢气存储在压强保持在 200 个大气压、温度为室温 (300K) 的大储气罐里。加气过程可等效为大储气罐压强不变的气体注入过程。加气前车上气瓶的压强为 1 个大气压，温度也为室温。过一个绝热的管把储气罐和气瓶连在一起，当二者压强相等时加气结束。把氢气当成是理想气体，室温附近摩尔等容热容为  $5R/2$ 。

【提示: 理想气体常数  $R = 8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ , 一个大气压为  $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。】

1. 如果采用快速充气，那么充气过程和外界的热交换可以忽略不计。假设车上气瓶体积为 200 升，求用此方案加入氢气的摩尔数。
2. 为了安全起见，加气过程中气体温度不能超过  $80^\circ\text{C}$ 。那么是否可以采用上述的快速充气？请说明理由。
3. 当车上气体温度达到  $80^\circ\text{C}$  后降低加气速度，以保持气瓶内气体温度不变。求此方案下加入氢气的摩尔数。

1.

$$pV = NRT$$

$$U = Nu = Nc_V T = N \frac{5R}{2} T = \frac{5}{2} NRT = \frac{5}{2} pV$$

$$\begin{aligned}\Delta U &= U_f - U_i = N_f u_f - N_i u_i = \frac{5}{2} (p_f V - p_i V) \\ &= \Delta N u_i + p_f \Delta V = \Delta N u_i + p_f \Delta N R T_i / p_f = \Delta N (u_i + R T_i) = \frac{7}{2} \Delta N R T_i \\ \Delta N &= \frac{5(p_f V - p_i V)}{7 R T_i} = 1.155 \times 10^3 (\text{mol}) \\ N_i &= p_i V / R T_i = 8.13 (\text{mol}) \quad N_f = N_i + \Delta N = 1.163 \times 10^3 (\text{mol})\end{aligned}$$

2.

$$T_f = p_f V / (N_f R) = 419.16 (K) = 146 (^{\circ}C)$$

快速加气结束后温度超过 80 °C，因此不能采用这种加气方案。

3.  $T_f = 80 ^{\circ}C = 353.16 K$

$$N_f R T_f = p_f V \quad N_f = 1.381 \times 10^3 (\text{mol})$$

$$\Delta N = N_f - N_i = 1.373 \times 10^3 (\text{mol})$$

二、开启暖气后，一个体积为  $V$  的房间的温度从  $T_i$  升高到  $T_f$ 。室内空气的压强保持在一个大气压，把空气当成理想气体。N 摩尔空气，在温度为  $T$ ，体积为  $V$  时的熵为

$$S = N \left[ s_0 + \frac{5R}{2} \ln T + R \ln \frac{V}{N} \right],$$

其中  $s_0$  为常数。

1. 求暖气开启前后室内空气的内能改变。
2. 求暖气开启前后室内空气的熵改变  $\Delta S$ 。
3. 不考虑漏热，求此过程中暖气提供的热量  $\Delta Q$ 。
4.  $T_f \Rightarrow T_i = T$  时，上一小问中的热量  $\Delta Q$  和  $T\Delta S$  之间有什么差别？为何会出现这种差别？

1.

$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{NV} = 5NR/2$$

$$U(T, V, N) = U(T) = \int_0^T C_V \tau = N[5RT/2 + u_0]$$

$u_0$  为零温时的摩尔内能，通常取为零。

$$pV = N_i RT_i = N_f RT_f \quad N_f = N_i(T_f/T_i)$$

$$\begin{aligned} \Delta U &= N_f u_0 - N_i u_0 + \frac{5}{2}[N_f RT_f - N_i RT_i] = N_f u_0 - N_i u_0 + \frac{5}{2}(pV - pV) \\ &= N_f u_0 - N_i u_0 \end{aligned}$$

注： $u_0 = 0$  时， $\Delta U = 0$ 。按照这种回答也给分。

2.

$$\begin{aligned} \Delta S &= N_f \left[ s_0 + \frac{5R}{2} \ln T_f + R \ln \frac{V}{N_f} \right] - N_i \left[ s_0 + \frac{5R}{2} \ln T_i + R \ln \frac{V}{N_i} \right] \\ &= (N_f - N_i)s_0 + \frac{5RN_f}{2} \ln T_f - \frac{5RN_i}{2} \ln T_i + N_f R \ln \frac{V}{N_f} - N_i R \ln \frac{V}{N_i} \end{aligned}$$

3. 气体从暖气中吸热，保持压强不变，

$$dQ = N(T)c_p dT$$

$$\Delta Q = \int_{T_i}^{T_f} \frac{pV}{RT} c_p dT = \frac{pV}{R} c_p \ln \frac{T_f}{T_i}$$

4. 温度升高时，有部分气体漏到屋外，因此导致

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN = \frac{dH}{T} - V dp - \frac{\mu}{T} dN$$

考虑气体熵改变时，除了吸热之外 ( $\Delta H$ ) 的贡献，还需要考虑物质的量改变的贡献。因此  $\Delta Q$  和  $T\Delta S$  并不相同。 $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} - \frac{\mu}{T} \Delta N$ 。

三、低温下，某顺磁盐的 Gibbs 函数为

$$G(T, H) = -CNT^3 - Nk_B T \ln 2 \cosh \frac{\mu H}{k_B T}$$

其中  $N$  为粒子数， $T$  为温度， $H$  为磁场强度， $C$ ， $\mu$  和  $k_B$  分别为常数，粒子磁矩和 Boltzmann 常数。

【提示：磁性系统的元功表达式为  $dW = -Hd\mu_0 M$ 。】

1. 求  $C_H$  和  $C_M$ 。
2. 保持温度为  $T$ ，等温地把磁场变成非常大 ( $\mu H \gg k_B T$ )，系统向环境释放的热量  $\Delta Q$ 。
3. 在上述过程完成后，绝热地把磁场变为零，求系统最低的可能温度。

1.

$$\begin{aligned} S &= -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_H = 3NCT^2 + Nk_B \ln 2 \cosh \frac{\mu H}{k_B T} - Nk_B T \frac{\sinh \mu H/k_B T}{\cosh \mu H/k_B T} \frac{\mu H}{k_B T^2} \\ &= 3NCT^2 + Nk_B \ln 2 \cosh \frac{\mu H}{k_B T} - \frac{N\mu H}{T} \tanh \frac{\mu H}{k_B T} \\ C_H &= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H = 6NCT^2 - Nk_B T \frac{\sinh \mu H/k_B T}{\cosh \mu H/k_B T} \frac{\mu H}{k_B T^2} + \frac{N\mu H}{T} \frac{\sinh \mu H/k_B T}{\cosh \mu H/k_B T} \\ &\quad + N \frac{(\mu H)^2}{k_B T^2} \left[1 - \frac{\sinh^2 \mu H/k_B T}{\cosh^2 \mu H/k_B T}\right] \\ &= 6NCT^2 + \frac{Nk_B}{\cosh^2(\mu H/k_B T)} \left(\frac{\mu H}{k_B T}\right)^2 \end{aligned}$$

$$dG = -SdT - \mu_0 MdH$$

$$\begin{aligned} \mu_0 M &= -\left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_T = Nk_B T \frac{\sinh \mu H/k_B T}{\cosh \mu H/k_B T} \frac{\mu}{k_B T} = N\mu \tanh \mu H/k_B T \\ \left(\frac{\partial \mu_0 M}{\partial T}\right)_H &= -\frac{N\mu^2 H}{k_B T^2} \frac{1}{\cosh^2 \mu H/k_B T} \\ \left(\frac{\partial \mu_0 M}{\partial H}\right)_T &= \frac{N\mu^2}{k_B T} \frac{1}{\cosh^2 \mu H/k_B T} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_M &= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_M = T \frac{\partial(S, M)}{\partial(T, M)} = T \frac{\partial(S, M)}{\partial(T, H)} \frac{\partial(T, H)}{\partial(T, M)} \\ &= T \left[ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \right] / \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T \\ &= C_H - T \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H / \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T = C_H - \mu_0 T \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H^2 / \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T \\ &= C_H - T \frac{(N\mu^2 H/k_B T^2)^2}{N\mu^2/k_B T} \frac{1}{\cosh^2 \mu H/k_B T} \\ &= C_H - Nk_B \left(\frac{\mu H}{k_B T}\right)^2 \frac{1}{\cosh^2 \mu H/k_B T} = 6NCT^2 \end{aligned}$$

2.

$$\begin{aligned}S(T, H = 0) &= 3NCT^2 + Nk_B \ln 2 \\S(T, H = \infty) &= 3NCT^2 \\\Delta Q &= T\Delta S = Nk_B T \ln 2\end{aligned}$$

3.

$$\begin{aligned}S(T_i, H = \infty) &= S(T_f, H = 0) \\3NCT_i^2 &= 3NCT_f^2 + Nk_B T_f \ln 2 \\0 &= \frac{T_f^2}{T_i} + \frac{T_f}{T_i} \frac{k_B}{3CT_i} \ln 2 - 1 \\\frac{T_f}{T_i} &= -\frac{k_B \ln 2}{6CT_i} + \sqrt{\frac{(k_B \ln 2)^2}{(6CT_i)^2} + 1} \\T_f &= -\frac{k_B \ln 2}{6C} + \sqrt{\frac{(k_B \ln 2)^2}{(6C)^2} + T_i^2}\end{aligned}$$

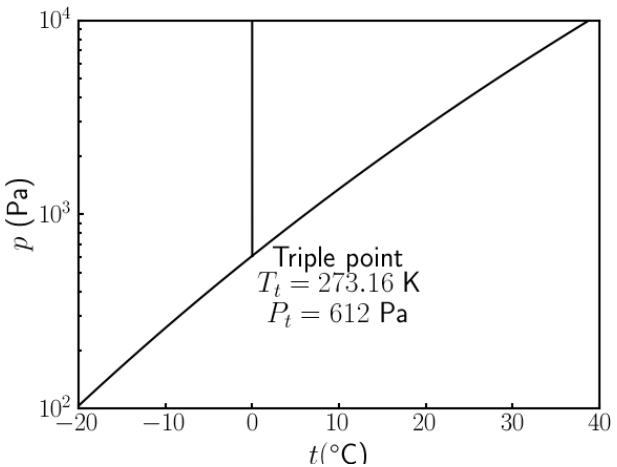
四、考虑火星上液态水的存在问题。火星上温度在  $-140^{\circ}\text{C}$  到  $20^{\circ}\text{C}$  之间；平均大气压为 600 Pa。水的相图如下。

1. 在平均大气压下火星上是否可以有液态水存在？
2. 当水里溶解了一些杂质后，液态水的化学势可近似为

$$\mu_l(T, p, x) = \mu_l^0(T, p) + RT \ln(1 - x)$$

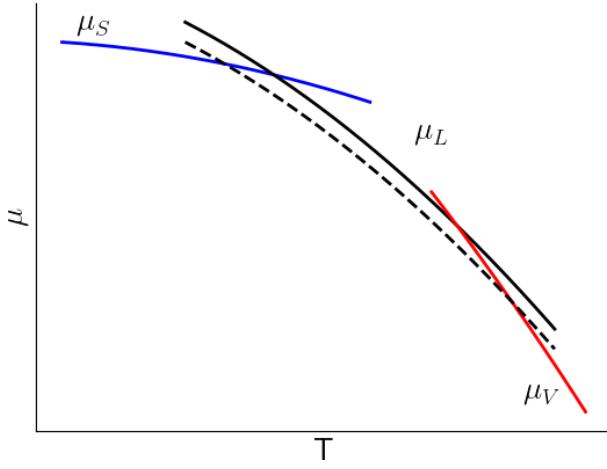
其中  $\mu_l^0(T, p)$  是温度为  $T$ ，压强为  $p$  下纯净水的化学势， $x$  是溶液中杂质的总摩尔浓度。假设冰和水蒸汽中都不含杂质，大体画出固定压强和杂质浓度下冰、水蒸汽、纯净水以及水溶液的化学势随温度的变化。由此判断液态水的冰点和沸点是如何改变？

3. 假设  $x = 0.2$ ，那么在火星的平均大气压下是否可以有液态水（溶液）存在？如果可以的话，请估计其冰点和沸点。冰-水相变潜热  $L_m \simeq 6 \times 10^3 \text{ J/mol}$ ，水-汽相变潜热  $L_v \simeq 4 \times 10^4 \text{ J/mol}$ 。



1. 从相图上看，压强为 600 Pa 时，水只能处于固体或者气体相，因此在平均火星大气压下，液态的纯净水不能存在。
2.  $d\mu = -sdT + vdp$ ，因此温度升高时， $\mu$  下降。冰、水和蒸汽的摩尔熵依次增加，因此  $\mu-T$  的图大体如下。 $\mu_s$  和  $\mu_l$  相交点为冰点， $\mu_l$  和  $\mu_v$  相交点为沸点。

$RT \ln(1 - x) < 0$ ，因此溶液的化学势比纯洁水要小。这导致冰点降低，沸点升高。



3. 火星平均大气压接近水的三相点压强, 取 $p = p_t$ 。

$$\begin{aligned}
 \mu_s(T_t, p_t) &= \mu_l^0(T_t, p_t) = \mu_v(T_t, p_t) \\
 \mu_s(T_m, p_t) &= \mu_l(T_m, p_t, x) = \mu_l^0(T_m, p_t) + RT_m \ln(1-x) \\
 \mu_s(T_t + \Delta T_m, p_t) &= \mu_l^0(T_t + \Delta T_m, p_t) + R(T_t + \Delta T_m) \ln(1-x) \\
 \mu_s(T_t, p_t) - s_s \Delta T_m &= \mu_l^0(T_t, p_t) - s_l \Delta T_m + R \Delta T_m \ln(1-x) + RT_t \ln(1-x) \\
 [s_l - s_s - R \ln(1-x)] \Delta T_m &= RT_t \ln(1-x) \\
 \Delta T_m &= \frac{RT_t \ln(1-x)}{s_l - s_t - R \ln(1-x)} = \frac{RT_t^2 \ln(1-x)}{L_m - RT_t \ln(1-x)} \simeq -21 \text{ K}
 \end{aligned}$$

类似的

$$\begin{aligned}
 \Delta T_v &= \frac{RT_t \ln(1-x)}{s_l - s_v - R \ln(1-x)} = \frac{RT_t^2 \ln(1-x)}{-L_v - RT_t \ln(1-x)} \\
 &= -\frac{RT_t^2 \ln(1-x)}{L_v + RT_t \ln(1-x)} = 2 \text{ K}
 \end{aligned}$$

因此水可以以溶液形式存在, 冰点约为 $-20^\circ\text{C}$ , 沸点约为 $2^\circ\text{C}$ 。

五、由于量子效应，黑洞可以向外辐射电磁波。一个质量为  $M$  的 Schwarzschild 黑洞（电中性、不旋转）的能量  $U_{BH}$  和熵  $S_{BH}$  分别为

$$U_{BH} = Mc^2, \quad S_{BH} = k_B \frac{4\pi G}{\hbar c} M^2$$

其中  $c, k_B, G$ , 和  $\hbar$  分别为光速, Boltzmann 常数, 引力常数, 和 Planck 常数。用如下模型考虑黑洞和电磁波的平衡。一个体积为  $V$  的盒子里有一个质量为  $M$  的 Schwarzschild 黑洞, 盒中的辐射和黑洞构成一个孤立系统。

1. 假设系统温度为  $T$ , 忽略黑洞的体积, 利用辐射的内能  $U_R(T, V) = u(T)V$  以及压强  $p = u(T)/3$  这两个结果, 证明  $U_R(T, V) = aVT^4$ 。其中  $u(T)$  为辐射的内能密度, 只和温度有关,  $a$  为常数。
2. 黑洞可以吸收、发射辐射, 但系统的总能量  $U_t = M_t c^2$  保持不变, 其中  $M_t = M + U_R/c^2$  为系统（包括黑洞以及辐射）的总质量。求黑洞质量为  $M$  时系统的总熵  $S_t$ 。
3. 求达到平衡后黑洞质量  $M$  和体积  $V$  的关系。
4. 求系统总质量为  $M_t$  时, 盒中黑洞可以稳定存在的体积  $V$  范围。

1.

$$\begin{aligned} U_R &= u(T)V = F + TS \quad dF = -SdT - pdV \\ u &= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -p + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{u}{3} + \frac{T}{3}\frac{du}{dT} \\ \frac{du}{dT} &= 4T \Rightarrow u(T) = aT^4 \\ U_R(T, V) &= aVT^4 \end{aligned}$$

2. 辐射的等容热容和熵为

$$\begin{aligned} C_V &= \left(\frac{\partial U_R}{\partial T}\right)_V = 4aVT^3 \\ dS_R &= \left(\frac{\partial S_R}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S_R}{\partial V}\right)_T dV = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \\ &= 4aVT^2 dT + \frac{1}{3}\frac{du}{dT} dV = 4aVT^2 dT + \frac{4aT^3}{3} dV \\ &= d[4aVT^3/3] \end{aligned}$$

$$S_R(T, V) = 4aVT^3/3$$

由此可以得到辐射熵和内能的关系

$$\begin{aligned} T &= (U_R/aV)^{1/4} \\ S_R &= \frac{4aV}{3} T^3 = \frac{4aV}{3} \left(\frac{U_R}{aV}\right)^{3/4} = \frac{4}{3}(aV)^{1/4} U_R^{3/4} \end{aligned}$$

黑洞质量为  $M$  时，辐射内能  $U_R = (M_t - M)c^2$ ，因此辐射熵为

$$S_R = \frac{4}{3}(aV)^{1/4}c^{3/2}(M_t - M)^{3/4}$$

黑洞熵为  $S_B = (4\pi Gk_B/\hbar c)M^2$ ，因此总熵为

$$S_t = S_R + S_B = \frac{4}{3}(aV)^{1/4}c^{3/2}(M_t - M)^{3/4} + (4\pi Gk_B/\hbar c)M^2$$

3. 孤立系统达到平衡时，系统的总熵达到极值，

$$\begin{aligned} 0 &= \left(\frac{\partial S_t}{\partial M}\right)_{M_t V} = -(aV)^{1/4}c^{3/2}(M_t - M)^{-1/4} + (8\pi Gk_B/\hbar c)M \\ (M_t - M)^{1/4}M &= \frac{a^{1/4}c^{3/2}\hbar c}{8\pi Gk_B}V^{1/4} \\ (M_t - M)M^4 &= \frac{ac^9\hbar^4}{(8\pi Gk_B)^4}V \end{aligned}$$

4. 当系统总熵极大时系统是稳定的，因此

$$\begin{aligned} 0 &\geq \frac{\partial^2 S_t}{\partial M^2} = -\frac{(aV)^{1/4}c^{3/2}}{4}(M_t - M)^{-5/4} + (8\pi Gk_B/\hbar c) \\ &= -\frac{1}{4}\frac{8\pi Gk_B}{\hbar c}\frac{M}{M_t - M} + \frac{8\pi Gk_B}{\hbar c} \\ 0 &\geq -\frac{1}{4}\frac{M}{M_t - M} + 1 \Rightarrow \frac{M}{M_t - M} \geq 4 \Rightarrow M \geq \frac{4}{5}M_t \\ V &\leq \frac{4^4}{5^5}\frac{(8\pi Gk_B)^4}{a\hbar^4 c^9}M_t^5 \end{aligned}$$