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 $R = 8.31\ \mathrm{J/(mol\cdot K)}$，一个大气压为$1\times10^5\ \mathrm{Pa}$。】

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°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°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.

$$pV = NRT$$

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

$$\Delta U = U_f - U_i = N_f u_f - N_i u_i = \frac{5}{2}(p_f V - p_i V)$$

$$= \Delta N u_i + p_f \Delta V = \Delta N u_i + p_f \Delta N R T_i / p_f = \Delta N(u_i + RT_i) = \frac{7}{2}\Delta N R T_i$$

$$\Delta N = \frac{5(p_f V - p_i V)}{7RT_i} = 1.155 \times 10^3 (\mathrm{mol})$$

$$N_i = p_i V / RT_i = 8.13(\mathrm{mol}) \qquad N_f = N_i + \Delta N = 1.163 \times 10^3 (\mathrm{mol})$$

2.

$$T_f = p_f V / (N_f R) = 419.16(K) = 146(°C)$$

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. $T_f = 80°C = 353.16\mathrm{K}$

$$N_f R T_f = p_f V \qquad N_f = 1.381 \times 10^3 (mol)$$

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

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 ΔS。
3. 不考虑漏热，求此过程中暖气提供的热量 ΔQ。
4. $T_f \Rightarrow T_i = T$ 时，上一小问中的热量 ΔQ 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。

$$pV = N_iRT_i = N_fRT_f \qquad N_f = N_i(T_f/T_i)$$

$$\Delta U = N_fu_0 - N_iu_0 + \frac{5}{2}[N_fRT_f - N_iRT_i] = N_fu_0 - N_iu_0 + \frac{5}{2}(pV - pV)$$

$$= N_fu_0 - N_iu_0$$

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

2.

$$\Delta S = N_f\left[s_0 + \frac{5R}{2}\ln T_f + R\ln\frac{V}{N_f}\right] - N_i\left[s_0 + \frac{5R}{2}\ln T_i + R\ln\frac{V}{N_i}\right]$$

$$= (N_f - N_i)s_0 + \frac{5RN_f}{2}\ln T_f - \frac{5RN_i}{2}\ln T_i + N_fR\ln\frac{V}{N_f} - N_iR\ln\frac{V}{N_i}$$

3. 气体从暖气中吸热，保持压强不变，

$$dQ = N(T)c_pdT$$

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

4. 温度升高时，有部分气体漏到屋外，因此导致

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

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

（装订线内不要答题）

三、 低温下，某顺磁盐的 Gibbs 函数为

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

其中 N 为粒子数，T 为温度，H 为磁场强度，C，μ 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（$\mu H \gg k_BT$），系统向环境释放的热量 ΔQ。
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.

$$S = -\Big(\frac{\partial G}{\partial T}\Big)_H = 3NCT^2 + Nk_B\ln 2\cosh\frac{\mu H}{k_BT} - Nk_BT\frac{\sinh\mu H/k_BT}{\cosh\mu H/k_BT}\frac{\mu H}{k_BT^2}$$

$$= 3NCT^2 + Nk_B\ln 2\cosh\frac{\mu H}{k_BT} - \frac{N\mu H}{T}\tanh\frac{\mu H}{k_BT}$$

$$C_H = T\Big(\frac{\partial S}{\partial T}\Big)_H = 6NCT^2 - Nk_BT\frac{\sinh\mu H/k_BT}{\cosh\mu H/k_BT}\frac{\mu H}{k_BT^2} + \frac{N\mu H}{T}\frac{\sinh\mu H/k_BT}{\cosh\mu H/k_BT}$$

$$+ N\frac{(\mu H)^2}{k_BT^2}\Big[1 - \frac{\sinh^2\mu H/k_BT}{\cosh^2\mu H/k_BT}\Big]$$

$$= 6NCT^2 + \frac{Nk_B}{\cosh^2(\mu H/k_BT)}\Big(\frac{\mu H}{k_BT}\Big)^2$$

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

$$\mu_0 M = -\Big(\frac{\partial G}{\partial H}\Big)_T = Nk_BT\frac{\sinh\mu H/k_BT}{\cosh\mu H/k_BT}\frac{\mu}{k_BT} = N\mu\tanh\mu H/k_BT$$

$$\Big(\frac{\partial\mu_0 M}{\partial T}\Big)_H = -\frac{N\mu^2 H}{k_BT^2}\frac{1}{\cosh^2\mu H/k_BT}$$

$$\Big(\frac{\partial\mu_0 M}{\partial H}\Big)_T = \frac{N\mu^2}{k_BT}\frac{1}{\cosh^2\mu H/k_BT}$$

$$C_M = T\Big(\frac{\partial S}{\partial T}\Big)_M = T\frac{\partial(S,M)}{\partial(T,M)} = T\frac{\partial(S,M)}{\partial(T,H)}\frac{\partial(T,H)}{\partial(T,M)}$$

$$= T\Big[\Big(\frac{\partial S}{\partial T}\Big)_H\Big(\frac{\partial M}{\partial H}\Big)_T - \Big(\frac{\partial S}{\partial H}\Big)_T\Big(\frac{\partial M}{\partial T}\Big)_H\Big]/\Big(\frac{\partial M}{\partial H}\Big)_T$$

$$= C_H - T\Big(\frac{\partial S}{\partial H}\Big)_T\Big(\frac{\partial M}{\partial T}\Big)_H/\Big(\frac{\partial M}{\partial H}\Big)_T = C_H - \mu_0 T\Big(\frac{\partial M}{\partial T}\Big)_H^2/\Big(\frac{\partial M}{\partial H}\Big)_T$$

$$= C_H - T\frac{(N\mu^2 H/k_BT^2)^2}{N\mu^2/k_BT}\frac{1}{\cosh^2\mu H/k_BT}$$

$$= C_H - Nk_B\Big(\frac{\mu H}{k_BT}\Big)^2\frac{1}{\cosh^2\mu H/k_BT} = 6NCT^2$$

2.

这里不需要取极限 $H\to 0$.，可保留原形式

$$S(T, H=0) = 3NCT^2 + Nk_B \ln 2$$

$$S(T, H=\infty) = 3NCT^2$$

$$\Delta Q = T\Delta S = Nk_B T \ln 2$$

3.

$$S(T_i, H=\infty) = S(T_f, H=0)$$

$$3NCT_i^2 = 3NCT_f^2 + Nk_B T_f \ln 2$$

$$0 = \frac{T_f}{T_i}^2 + \frac{T_f}{T_i}\frac{k_B}{3CT_i}\ln 2 - 1$$

$$\frac{T_f}{T_i} = -\frac{k_B \ln 2}{6CT_i} + \sqrt{\frac{(k_B \ln 2)^2}{(6CT_i)^2} + 1}$$

$$T_f = -\frac{k_B \ln 2}{6C} + \sqrt{\frac{(k_B \ln 2)^2}{(6C)^2} + T_i^2}$$

3. $3NCT_i^2 = 3NCT_f^2 + Nk_B \ln 2.$

$$T_f = \sqrt{T_i^2 - \frac{Nk_B \ln 2}{3NC}}$$

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

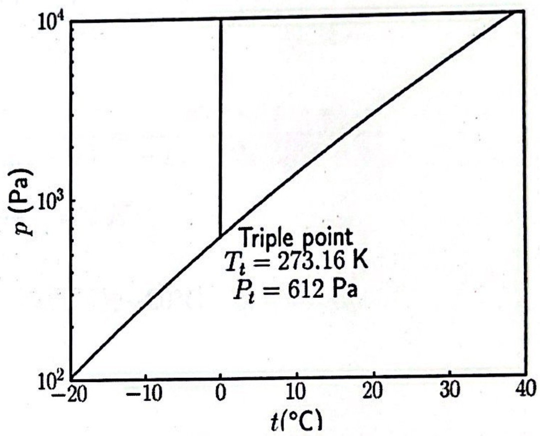
1. 在平均大气压下火星上是否可以有液态水存在?

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?

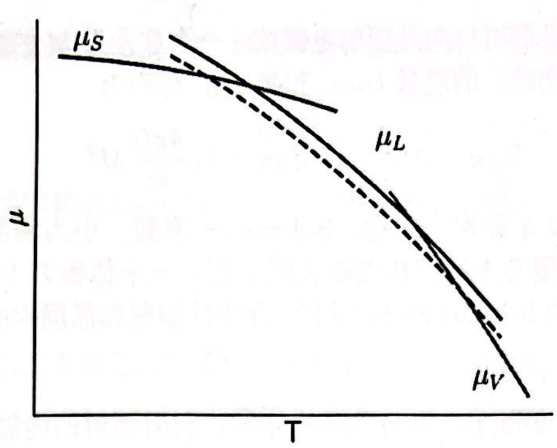
3. 假设 $x = 0.2$，那么在火星的平均大气压下是否可以有液态水（溶液）存在? 如果可以的话，请估计其冰点和沸点。冰–水相变潜热 $L_m \simeq 6\times10^3$J/mol，水–汽相变潜热$L_v \simeq 4\times10^4$ J/mol。



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，μ 下降。冰、水和蒸汽的摩尔熵依次增加，因此μ—T的图大体如下。μ_s 和μ_l 相交点为冰点，μ_l 和μ_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$p = p_t$。

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

类似的

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

因此水可以以溶液形式存在，冰点约为-20°C，沸点约为2°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

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

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.

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

2. 辐射的等容热容和熵为

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

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$S_B = (4\pi G k_B/\hbar c)M^2$，因此总熵为

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

3. 孤立系统达到平衡时，系统的总熵达到极值，

$$0 = \left(\frac{\partial S_t}{\partial M}\right)_{M_t V} = -(aV)^{1/4}c^{3/2}(M_t - M)^{-1/4} + (8\pi G k_B/\hbar c)M$$

$$(M_t - M)^{1/4}M = \frac{a^{1/4}c^{3/2}\hbar c}{8\pi G k_B}V^{1/4}$$

$$(M_t - M)M^4 = \frac{ac^9\hbar^4}{(8\pi G k_B)^4}V$$

4. 当系统总熵极大时系统是稳定的，因此

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

$$0 \geq -\frac{1}{4}\frac{M}{M_t - M} + 1 \Rightarrow \frac{M}{M_t - M} \geq 4 \Rightarrow M \geq \frac{4}{5}M_t$$

$$V \leq \frac{4^4}{5^5}\frac{(8\pi G k_B)^4}{a\hbar^4 c^9}M_t^5$$