（装订线内不要答题）

# 中国科学技术大学物理学院
# 2022～2023 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、　Stirling 热机使用回热器（regenerator）临时存放热，其工作循环包括如下四个过程。

- 等温膨胀：气体和温度为 $T_1$ 的高温热源接触，体积从 $V_1$ 膨胀到 $V_2$；
- 等容降温：保持体积 $V_2$ 不变，气体向回热器释放热量 $Q_r$ 温度降低到 $T_2$；
- 等温压缩：气体和温度为 $T_2$ 的低温热源接触，体积从 $V_2$ 压缩到 $V_1$；
- 等容升温：保持体积 $V$ 不变，从回热器回收热，温度升高到 $T_1$。

以 N 摩尔理想气体为工作物质，其热容 $C_V$ 是不依赖于温度的常数。

1. 求每个过程系统对外做功和吸热大小。
2. 计算理想的 Stirling 热机的效率。
3. 如果回热器的效率是 $\eta_R$，即每个循环系统从回热器回收热量最大值为 $\eta_R Q_r$，剩余部分需要从高温热源吸热来补充，求这种热机的效率。

参考答案：

1. 每个过程做功 $\Delta W$ 和吸热 $\Delta Q$
   - 等温膨胀

$$\Delta Q_1 = \Delta W_1 = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int \frac{NRT_1}{V} dV = NRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

- 等容降温

$$\begin{aligned} \Delta W_2 &= 0 \\ \Delta Q_2 &= \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V(T_2 - T_1) \\ Q_r &= -\Delta Q_2 = C_V(T_1 - T_2) \end{aligned}$$

- 等温压缩

$$\Delta W_3 = \Delta Q_3 = \int_{V_2}^{V_1} pdV = \int_{V_2}^{V_1} \frac{NRT_2}{V} = NRT_2 \ln\frac{V_1}{V_2} = -NRT_2 \ln\frac{V_2}{V_1}$$

- 等容升温

$$\begin{aligned} \Delta W_4 &= 0 \\ \Delta Q_4 &= \int_{T_2}^{T_1} C_V dT = C_V(T_1 - T_2) \end{aligned}$$

2. 理想 Stirling 热机效率

$$\begin{aligned} \Delta Q &= \Delta Q_1 = NRT_1 \ln\frac{V_2}{V_1} \\ \Delta W &= \Delta W_1 + \Delta W_2 + \Delta W_3 + \Delta W_4 = NR(T_1 - T_2)\ln\frac{V_2}{V_1} \\ \eta &= \frac{\Delta W}{\Delta Q} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \end{aligned}$$

3. 回热器效率为 $\eta_R$，则

$$\begin{aligned} \Delta Q &= \Delta Q_1 + Q_r - \eta_R Q_r = NRT_1 \ln\frac{V_2}{V_1} + (1-\eta_R)C_V(T_1 - T_2) \\ \Delta W &= NR(T_1 - T_2)\ln\frac{V_2}{V_1} \\ \eta &= \frac{\Delta W}{\Delta Q} = \frac{(T_1 - T_2)\ln\frac{V_2}{V_1}}{T_1 \ln\frac{V_2}{V_1} + (1-\eta_R)C_V(T_1 - T_2)} \end{aligned}$$

二、 在面积为 A、距离为 $a$ 的平行金属板之间有温度为 $T$ 的热辐射，金属板的尺寸远大于二者的距离（$\sqrt{A} \gg a$）。在考虑 Casimir 效应（即零点振动的影响）后，辐射对于金属板的压强 $p_1$ 和对侧面的压强 $p_2$ 不同。热辐射的内能密度 $u = U/(Aa)$ 以及压强在经典极限（$k_BT \gg 2\pi\hbar c/a$）下的表达式为

$$u = \frac{\pi^2(k_BT)^4}{15(\hbar c)^3}, \quad p_1 = \frac{\pi^2(k_BT)^4}{45(\hbar c)^3} - \frac{\zeta_3 k_BT}{4\pi a^3}, \quad p_2 = \frac{\pi^2(k_BT)^4}{45(\hbar c)^3} + \frac{\zeta_3 k_BT}{8\pi a^3};$$

在量子极限下（$k_BT \ll 2\pi\hbar c/a$）相应的表达式为

$$u = \frac{\zeta_3(k_BT)^3}{\pi(\hbar c)^2 a} - \frac{\pi^2\hbar c}{720a^4}, \quad p_1 = -\frac{\pi^2\hbar c}{240a^4}, \quad p_2 = \frac{\zeta_3(k_BT)^3}{2\pi(\hbar c)^2 a} + \frac{\pi^2\hbar c}{720a^4}。$$

式中 $k_B$，$\hbar$ 和 $c$ 分别是 Boltzmann，Planck 常数和光速，$\zeta_3 = \sum_{n=1}^{\infty} n^{-3}$。

1. 证明系统对外做功的元功表达式为 $dW = p_1Ada + p_2adA$。【提示：为简便计算，可以假设金属板为圆形或者正方形。】
2. 在经典极限下，计算 Gibbs 函数 $G_1(T, p_1, A) = U - TS + p_1Aa$ 和 $G_2(T, a, p_2) = U - TS + p_2Aa$。
3. 分别求在经典、量子极限下的等容热容 $C_{A,a}(T)$。比较二者的不同之处，猜测导致这种不同的来源。
4. 求在量子极限下 Casimir 熵 $S = S(U, A, a)$ 的表达式。

参考答案：

1. 假设金属板为半径为 $R$ 的圆板，$A = \pi R^2$，作用在金属板上的力为 $F_1 = p_1A$、方向垂直于金属板；作用在侧面的力为 $F_2 = p_2 \times 2\pi Ra$，方向平行于半径方向。当 $a \Rightarrow a + da$，半径 $R \Rightarrow R + dR$ 时，系统对外做功

$$
\begin{aligned}
dW &= F_1da + F_2dR = p_1Ada + 2\pi p_2aRdR \\
&= p_1Ada + p_2ad(\pi R^2) = p_1Ada + p2adA
\end{aligned}
$$

2.

$$
\begin{aligned}
\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{Aa} &= \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{Aa} = \frac{4\pi^2k_B^4T^2}{15(\hbar c)^3}Aa \\
\left(\frac{\partial S}{\partial a}\right)_{TA} &= \left(\frac{\partial (p_1A)}{\partial T}\right)_{Aa} = \frac{4\pi^2k_B^4T^3}{45(\hbar c)^3}A - \frac{\zeta_3k_B}{4\pi a^3}A \\
\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{Ta} &= \left(\frac{\partial (p_2a)}{\partial T}\right)_{Aa} = \frac{4\pi^2k_B^4T^3}{45(\hbar c)^3}a + \frac{\zeta_3k_B}{8\pi a^2} \\
S &= \frac{4\pi^2k_B^4T^3}{45(\hbar c)^3}Aa + \frac{\zeta_3k_B}{8\pi a^2}A \\
F &= U - TS = -\frac{\pi^2(k_BT)^4}{45(\hbar c)^3}Aa - \frac{\zeta_3k_BT}{8\pi a^2}A \\
G_1 &= F + p_1Aa = -\frac{\zeta_3k_BT}{8\pi a^2}A - \frac{\zeta_3k_BT}{4\pi a^2}A \\
&= -\frac{3\zeta_3k_BT}{8\pi a^2} \\
G_2 &= F + p_2Aa = 0
\end{aligned}
$$

3. 经典极限

$$
C_{Aa} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{Aa} = \frac{4\pi^2k_B^4T^3}{15(\hbar c)^3}Aa
$$

量子极限

$$
C_{Aa} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{Aa} = \frac{3\zeta_3k_B^3T^2}{\pi(\hbar c)^2}A
$$

经典情况下热容和温度立方以及总体积 $V = Aa$ 成正比，量子极限下和温度平方以及面积成正比。差比来源与在量子极限，垂直于金属板方向的辐射被冻结，体系从三维变成二维。

4.

$$
\begin{aligned}
T &= \frac{1}{k_B}\Big(\frac{\pi(\hbar c)^2}{\zeta_3}\Big)^{1/3}\Big(\frac{U}{A}+\frac{\pi^2\hbar^2 c}{720 k_B a^3}\Big)^{1/3} \\
\Big(\frac{\partial S}{\partial T}\Big)_{Aa} &= \frac{1}{T}\Big(\frac{\partial U}{\partial T}\Big)_{Aa} = \frac{3\zeta_3 k_B^3 T}{\pi(\hbar c)^2}A \\
\Big(\frac{\partial S}{\partial a}\Big)_{TA} &= \Big(\frac{\partial (p_1 A)}{\partial T}\Big)_{Aa} = 0 \\
\Big(\frac{\partial S}{\partial A}\Big)_{Ta} &= \Big(\frac{\partial (p_2 a)}{\partial T}\Big)_{Aa} = \frac{3\zeta_3 k_B^3 T^2}{2\pi(\hbar c)^2} \\
S &= \frac{3\zeta_3 k_B^3 T^2}{2\pi(\hbar c)^2}A \\
&= \frac{3}{2}k_B A\Big(\frac{\zeta_3}{\pi(\hbar c)^2}\Big)^{1/3}\Big(\frac{U}{A}+\frac{\pi^2\hbar^2 c}{720 k_B a^3}\Big)^{2/3}
\end{aligned}
$$

三、 磁系统的元功（系统对外做功）为 $dW = -HdM$，$H$ 为磁场，$M$ 为磁矩。

1. 证明在稳定的磁系统中，$C_M \geq 0$。
2. 在临界点（$T = T_c$，$H = 0$），系统的热力学量具有奇异性，$\chi_T(T, H=0) = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T = C|T-T_c|^{-\gamma}$,$M(T,H=0) = M_0|T-T_c|^{\beta}$,其中 $C$ 和 $D$ 为常数，$\beta$ 和 $\gamma$ 为临界指数，求 $T \simeq T_c$，$H = 0$ 时 $C_H - C_M$。
3. 在临界点附近，$C_H(T, H=0) = A|T-T_c|^{-\alpha}$，$A$ 为常数，$\alpha$ 是另一个临界指数。假设这些临界指数均大于零，利用系统的稳定条件，证明 Rushbrook 关系：$\alpha + 2\beta + \gamma \geq 2$。

参考答案

1. 孤立系统中，总能量保持 $2U$，总磁矩保持 $2M$，达到平衡时熵 $S_T$ 极大。由此可以得到体系中所有位置温度相同。把系统均匀分成两个部分，每部分内能都是 $U$，磁矩为 $M$，熵为 $S = S(U, M)$，

$$
\begin{aligned}
dS &= \frac{1}{T}dU + \frac{H}{T}dM \\
S_T &= S(U,M) + S(U,M) = 2S(U,M)
\end{aligned}
$$

第一部分内能变为 $U + \delta U$，第二部分内能变为 $U - \delta U$，总熵改变量

为

$$
\begin{aligned}
0 \geq \delta S_T &= S(U+\delta U, M) + S(U-\delta U, M) - 2S(U,M) \\
&= \frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\delta U^2 = \Big(\frac{\partial 1/T}{\partial U}\Big)_M \Delta U^2 = -\frac{1}{T^2}\Big(\frac{\partial T}{\partial U}\Big)_M \Delta U^2 \\
&= -\frac{1}{T^2 C_M}\Delta U^2 \\
C_M &\geq 0
\end{aligned}
$$

2.

$$
\begin{aligned}
dF &= -SdT + HdM \\
C_H &= T\Big(\frac{\partial S}{\partial T}\Big)_H = T\frac{\partial(S,H)}{\partial(T,H)} = T\frac{\partial(S,H)}{\partial(T,M)}\frac{\partial(T,M)}{\partial(T,H)} \\
&= T\Big[\Big(\frac{\partial S}{\partial T}\Big)_M\Big(\frac{\partial H}{\partial M}\Big)_T - \Big(\frac{\partial S}{\partial M}\Big)_T\Big(\frac{\partial H}{\partial T}\Big)_M\Big]\Big(\frac{\partial M}{\partial H}\Big)_T \\
&= C_M + T\Big(\frac{\partial H}{\partial T}\Big)_M\Big(\frac{\partial H}{\partial T}\Big)_M\Big(\frac{\partial M}{\partial H}\Big)_T \\
&= C_M + T\frac{\partial(H,M)}{\partial(T,M)}\frac{\partial(H,M)}{\partial(T,M)}\frac{\partial(M,T)}{\partial(H,T)} \\
&= C_M + T\frac{\partial(H,T)}{\partial(T,M)}\frac{\partial(H,M)}{\partial(H,T)}\Big[-\frac{\partial(H,M)}{\partial(H,T)}\Big] \\
&= C_M + T\Big[\Big(\frac{\partial M}{\partial T}\Big)_H\Big]^2\Big/\Big(\frac{\partial M}{\partial H}\Big)_T \\
C_H - C_M &= T\Big[\Big(\frac{\partial M}{\partial T}\Big)_H\Big]^2\Big/\Big(\frac{\partial M}{\partial H}\Big)_T \simeq \frac{4T_c M_0^2}{C}|T-T_c|^{2\beta-2+\gamma}
\end{aligned}
$$

3. 由稳定性条件 $C_H \geq C_H - C_M$，以及临界点附近热容行为

$$
\begin{aligned}
A|T-T_c|^{-\alpha} &\geq \frac{4T_c M_0^2}{C}|T-T_c|^{2\beta+\gamma-2} \\
-\alpha &\leq 2\beta+\gamma-2 \\
2 &\leq \alpha+2\beta+\gamma
\end{aligned}
$$

四、 考虑潮湿空气在大气层中上升的问题。地面上有一团空气，其温度 $T_0 = 300$ K，压强 $p_0$ 为一个大气压，水蒸汽的摩尔百分比为 $x$。把此气体当成是理想气体，其摩尔质量为 $m$，等压热容和等容热容的比值为 $\gamma = 5/3$。在同等条件下，潮湿空气的密度低于干燥空气，因此潮湿空气会上升。假设气体上升过程是绝热的，且不考虑水蒸汽凝结成水，求此气体的压强和温度随高度的变化。（15 分）

参考答案：

$$[p(z)-p(z+\Delta z)]A = Nmg \Rightarrow \frac{dp}{dz}A\Delta z = Nmg$$
$$\frac{dp}{dz} = -\frac{N}{A\Delta z}mg = -\frac{p}{RT}mg \Rightarrow \frac{dp}{p} = -\frac{mg}{RT}dz$$
$$const \equiv pV^\gamma = CpT/p^\gamma \Rightarrow p^{1-\gamma}T^\gamma \equiv const$$
$$(1-\gamma)p^{-\gamma}T^\gamma dp + \gamma p^{1-\gamma}T^{\gamma-1}dT = 0$$
$$(\gamma-1)\frac{dp}{p} = \gamma\frac{dT}{T} \Rightarrow \frac{mg}{RT}dz = \frac{\gamma}{\gamma-1}\frac{dT}{T}$$
$$dT = -\frac{(\gamma-1)mg}{\gamma R}dz \Rightarrow T(z) = T_0 - \frac{(\gamma-1)mg}{\gamma R}z$$
$$\frac{dp}{p} = -\frac{mg}{T_0-(1-\gamma^{-1})mgz/R}dz$$
$$\ln\frac{p}{p_0} = \ln\frac{mg/[T_0-(1-\gamma^{-1})mgz/R]}{mg/T_0} = -\ln\Big[1-(1-\gamma^{-1})mgz/(RT_0)\Big]$$

五、 温度为 100°C 时，水的饱和蒸汽压为一个大气压。水变为蒸汽的潜热 $L = 4\times10^4\text{J/mol}$，$L$ 随温度变化可以忽略。假设水蒸汽为理想气体，并且水的摩尔体积远远小于水蒸汽的摩尔体积。（25 分）

1. 求温度为 $T$ 时水的饱和蒸汽压为 $p^*(T)$。
2. 把空气当成理想混合气体，在温度为 $T$，压强为 $p$ 时，空气中水蒸汽的化学势为 $\mu_v(T,p,x) = \mu_v^0(T,p) + RT\ln x$，其中 $x$ 是空气中水蒸汽的摩尔百分比。求能够凝结成水的压强和温度的关系。【提示：因为水摩尔体积很小，水的化学势 $\mu_w(T,p) \simeq \mu_w(T,p^*(T))$。】
3. 利用第四题的结果，求绝热上升的潮湿空气中水蒸汽凝结为雨的高度。可以只列出方程，不求解。
4. 同上一小题，有部分水蒸汽凝结为雨掉落后。如果这团空气下降到地面出，那么其温度会高于初始的温度 $T_0$。请解释这一现象。

参考答案：

1.

$$\mu_v(T,p^*) = \mu_w(T,p^*)$$
$$-s_v dT + v_v dp^* = -s_w + v_w dp^* \Rightarrow \frac{dp^*}{dT} = \frac{s_v-s_w}{v_v-v_w} = \frac{T(s_v-s_w)}{T(v_v-v_w)} = \frac{L}{T(v_v-v_w)}$$
$$v_v = \frac{RT}{p} \qquad v_w \simeq 0$$
$$\frac{dp^*}{dT} = \frac{Lp^*}{RT^2} \Rightarrow \ln\frac{p^*(T)}{p^*(T_v)} = \frac{L}{RT_v} - \frac{L}{RT}$$
$$p^*(T) = p^*(T_v)e^{\frac{L}{RT_v}-\frac{L}{RT}}$$
$$T_v = 100^\circ C = 373K, p_V^* = p_0 = 1atm$$

2.

$$\mu_v(T,p,x) = \mu_v(T,p) + RT\ln x$$
$$\mu_v(T,p_x^*,x) = \mu_v(T,p_x^*) + RT\ln x = \mu_w(T,p_x^*) = \mu_w(T,p^*) = \mu_v(T,p^*)$$
$$xp_x^*(T) = p^*(T) \Rightarrow p_x^*(T) = p^*(T)/x$$

3. 开始凝结出水时，满足 $p = p^*(T)/x$，以及

$$\ln\frac{p}{p_0} = \frac{\gamma}{\gamma-1}\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \qquad T_0 = 300K$$
$$\ln\frac{p}{p_0} = \ln\frac{p^*(T)}{xp_0} = \frac{L}{RT_v} - \frac{L}{RT} - \ln x$$

连立求解这两个方程，得到 $T$，再利用

$$z = \frac{RT\gamma(T_0-T)}{(\gamma-1)mg}$$

得到高度 $z$。

4. 水蒸汽凝结成水之后释放热（潜热），温度升高。因此下降之后温度高于原始温度。