

热学习题课

qbl

2022 年 10 月 5 日

目录

1 基本单位换算和一些常数	2
2 温标	2
2.1 经验温标	3
2.2 理想气体温标	3
2.2.1 作业 1.6: 定压气体温度计	4
2.2.2 作业 1.7: 定体气体温度计	4
2.3 热力学温标	4
3 状态方程	5
3.1 理想气体状态方程	6
3.2 范德瓦尔斯气体	6
3.2.1 作业 1.31: 范德瓦尔斯方程与位力展开	7
4 概率论初步	7
4.1 离散随机变量的分布	7
4.2 连续随机变量的分布	8
4.3 随机变量的函数的分布	8
4.3.1 例题: $y = x^2$ 的分布	9
5 气体分子动理论	10
5.1 理想气体微观统计解释	10
5.2 Maxwell 速度分布律	10
5.3 Maxwell 速率分布	12
5.3.1 作业 2.4: 分子按平动能分布	12
5.3.2 作业 2.6: 二维气体的 Maxwell 速率分布	12
5.3.3 作业 2.12: 碰壁次数	13
5.4 泻流	13
5.4.1 作业 2.10: 中子流	14
5.5 Maxwell-Boltzmann 分布	14
5.6 能均分定理	15

1 基本单位换算和一些常数

1. 压强单位:

$$\begin{aligned}1 \text{ Pa} &= 1 \text{ N/m}^2 & 1 \text{ bar} &= 1 \times 10^5 \text{ Pa} \\1 \text{ atm} &= 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr}\end{aligned}$$

2. Avogadro 常数

$$N_A = 6.0221367 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

3. 普适气体常数

$$R = 8.314510 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

4. Boltzmann 常数

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1.380658 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

5. 标准状态 (0°C, 1 atm) 下, 气体摩尔体积

$$V_m = 22.4144 \text{ L}$$

6. 1 atm 下, 水的三相点 $T_{\text{tr}} = 273.16 \text{ K}$; 水的凝固点 (冰点) $T_{\text{s}} = 273.15 \text{ K}$; 水的沸点 $T_{\text{g}} = 373.15 \text{ K}$.

7. 常见气体分子直径约 $1 \times 10^{-8} \text{ cm}$; 气体分子平均间距约 $1 \times 10^{-7} \text{ cm}$; 常温 300 K 下分子平均动能约 $1 \times 10^{-21} \text{ J}$. 常温下气体碰撞器壁达到平衡所需时间 $1 \times 10^{-9} \text{ s}$.

8. 元电荷

$$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$$

9. 常见高斯积分, $a > 0$

$$\begin{aligned}\int_0^\infty e^{-ax^2} dx &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}, & \int_0^\infty x e^{-ax^2} dx &= \frac{1}{2a} \\ \int_0^\infty x^2 e^{-ax^2} dx &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}, & \int_0^\infty x^3 e^{-ax^2} dx &= \frac{1}{2a^2} \\ \int_0^\infty x^4 e^{-ax^2} dx &= \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{a^5}}, & \int_0^\infty x^5 e^{-ax^2} dx &= \frac{1}{a^3} \\ \int_0^\infty x^6 e^{-ax^2} dx &= \frac{15}{16} \sqrt{\frac{\pi}{a^7}}\end{aligned}$$

2 温标

温度: 组成系统的微观粒子的无规则运动剧烈程度的度量. 温度的数值标定称为温标, 规定了测温物质、测温属性 (物理量和测温曲线, 严格单调)、固定标准点.

2.1 经验温标

测温物质：水银.

测温属性：体积或长度变化量，并规定其随温度大小线性变化.

固定标准点（需要两个定点来确定一条线性方程）：1 atm 下，水的冰点是 0°C 或 32°F ，水的沸点是 100°C 或 212°F .

华氏温标 ($t_{\text{F}}/^{\circ}\text{F}$) 与摄氏温标 ($t_{\text{C}}/^{\circ}\text{C}$) 关系：

$$t_{\text{F}} = 32 + \frac{9}{5}t_{\text{C}}$$

2.2 理想气体温标

测温物质：气体.

实验事实：查理定律，以气体作为摄氏温标的测温物质时，气体体积 V 固定，气体压强 p 随温度 t 线性变化，

$$p = p_0(1 + \alpha_p t)$$

在 0°C 时，气体压强为 p_0 . 当气体密度 n 趋于零时，用不同种类气体温度计测得的温度值趋于一个常数，即此时测温属性与气体种类无关，

$$\lim_{n \rightarrow 0} \alpha_p = \frac{1}{T_0} = \text{const.}, \quad T_0 = 273.15^{\circ}\text{C}$$

不同气体在密度趋于零的极限下具有相同性质，这种极限下的气体称为理想气体.

记 $T = t + T_0$ ，在极限条件 $n \rightarrow 0$ 下有

$$p = p_0(1 + \alpha_p t) = p_0 \frac{T_0 + t}{T_0} = p_0 \frac{T}{T_0}$$

由此，定体理想气体温标的**测温属性**：物理量为压强 p ，测温曲线为正比例函数

$$T = Cp$$

正比例函数只需要 1 个**固定标准点**，国际上规定取水的三相点 $T_{\text{tr}} = 273.16 \text{ K}$ 、这一温度下的理想气体压强示数 p_{tr} 来确定比例系数 $C = T_{\text{tr}}/p_{\text{tr}}$. 这个规定还确定了单位为开尔文 (K).

类似地，盖·吕萨克定律，气体压强 p 固定，气体体积 V 随摄氏温度 t 线性变化，

$$V = V_0(1 + \alpha_V t)$$

等压理想气体温标为

$$T = C'V, \quad C' = \frac{T_{\text{tr}}}{V_{\text{tr}}}$$

而玻意耳定律告诉我们，温度不变时，一定量的气体的压强和体积乘积为常数，这说明定压和定体理想气体温标等价，统称为理想气体温标 (T/K)，与摄氏温标 ($t/^{\circ}\text{C}$) 关系为

$$T = t + 273.15.$$

特别注意的是，上式的条件是密度趋于零，即理想气体，所以在通常情况下不能直接测量得到，需要极限处理.

2.2.1 作业 1.6: 定压气体温度计

作业 1.6: 定压气体温度计测温泡内的气体在水的三相点和沸点时体积比 V_{tr}/V_s 的极限值是 0.732038, 求水的沸点在理想气体温标下的值.

解: 等压理想气体温标

$$T = T_0 \frac{V}{V_0} = T_{tr} \lim_{n \rightarrow 0} \frac{V}{V_{tr}}$$

所以测得水的沸点

$$T_s = T_{tr} \lim_{n \rightarrow 0} \frac{V_s}{V_{tr}} = \frac{273.16}{0.732038} \text{ K} \approx 373.15 \text{ K}.$$

2.2.2 作业 1.7: 定体气体温度计

作业 1.7: 用定体气体温度计测量某物质的沸点. 原先测温泡在水的三相点时, 压强 $p_{tr} = 5.00 \times 10^4 \text{ Pa}$; 当测温泡浸入沸腾的待测物质时, 压强 $p = 7.34 \times 10^4 \text{ Pa}$. 当从测温泡中抽出一些气体, 使得三相点时压强减少为 $p'_{tr} = 1.00 \times 10^4 \text{ Pa}$; 测温泡再次浸入沸腾的待测物质时, 压强 $p' = 1.4668 \times 10^4 \text{ Pa}$. 求待测物质沸点在理想气体温标下的温度.

解: 等体理想气体温标

$$T = T_0 \frac{p}{p_0} = T_{tr} \lim_{n \rightarrow 0} \frac{p}{p_{tr}}$$

但 $\lim_{n \rightarrow 0} \frac{p}{p_{tr}}$ 未知, 气体密度 $n \rightarrow 0$ 时压强 $p_{tr} \rightarrow 0$, 考虑 $\frac{p}{p_{tr}}$ 随 p_{tr} 的变化: 题目信息, 线性近似可计算得纵

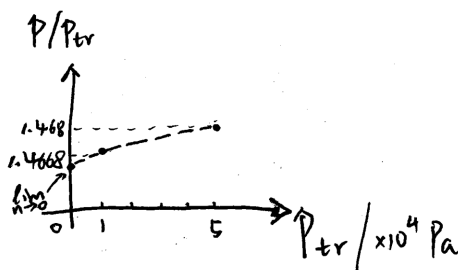


图 1: $\frac{p}{p_{tr}}$ 随 p_{tr} 的变化.

轴截距为 $\lim_{n \rightarrow 0} \frac{p}{p_{tr}} = 1.4668 - (1.468 - 1.4668)/4 = 1.4665$, 所以测得该物质的沸点

$$T = T_{tr} \lim_{n \rightarrow 0} \frac{p}{p_{tr}} = 273.16 \times 0.732038 \text{ K} \approx 400.589 \text{ K}.$$

2.3 热力学温标

热力学温标 (绝对温标) 不依赖于任何物质的具体测温属性, 由开尔文根据卡诺定理提出.

卡诺热机: 从高温热源 Θ_1 吸热 Q_1 , 向低温热源 Θ_2 放热 Q_2 , 并对外做功 W . 热源温度不变. 根据能量守恒有 $Q_1 = Q_2 + W$, 定义热机效率

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

卡诺定理: 可逆卡诺热机效率最高, 与热机的工作物质无关, 只与热源的温度有关, 是温度的函数. 记

$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(\Theta_2, \Theta_1)$$

如果考虑在热源 2 后面再放一个卡诺热机, 从热源 2 吸热, 向热源 3 放热, 相应的也有

$$\frac{Q_3}{Q_2} = f(\Theta_3, \Theta_2)$$

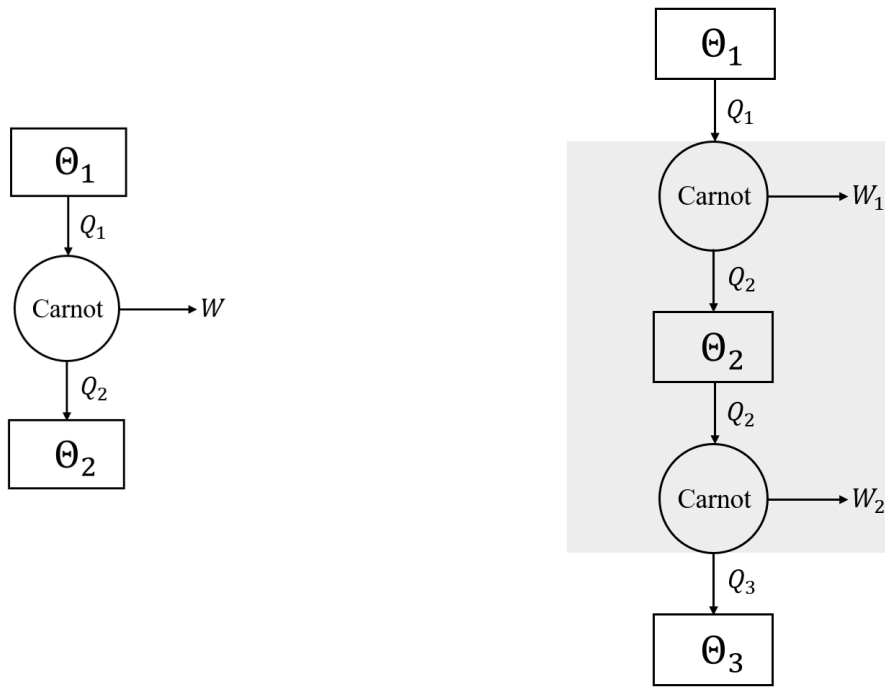


图 2: 卡诺热机.

把两个卡诺热机和热源 2 看作一个整体, 也是卡诺热机, 相应的有

$$\frac{Q_3}{Q_1} = f(\Theta_3, \Theta_1)$$

那么联立上面三个式子有

$$f(\Theta_3, \Theta_1) = \frac{Q_3}{Q_1} = \frac{Q_3}{Q_2} \cdot \frac{Q_2}{Q_1} = f(\Theta_3, \Theta_2)f(\Theta_2, \Theta_1)$$

$$f(\Theta_3, \Theta_2) = \frac{f(\Theta_3, \Theta_1)}{f(\Theta_2, \Theta_1)}$$

数学上, 函数 f 满足关系

$$f(a, b) = \frac{f(a, c)}{f(b, c)} = \frac{g_c(a)}{g_c(b)}$$

其中 g_c 是固定参数 c 的函数. 因此有

$$\frac{Q_3}{Q_2} = f(\Theta_3, \Theta_2) = \frac{g(\Theta_3)}{g(\Theta_2)}$$

其中 g 表示任意函数, 开尔文选定 $g(\Theta) = \Theta$,

$$\frac{Q_3}{Q_2} = \frac{\Theta_3}{\Theta_2}$$

这样, 根据热量和温度之间的关系就可以用来定义温度. 另外, **固定标准点**: 水的三相点温度为 273.16 K. 这个规定还确定了单位为开尔文 (K).

3 状态方程

所谓状态方程就是热力学系统中各个状态量之间的互相约束关系, 如压强 p 、温度 T 、体积 V 等状态量, 状态方程记为

$$f(p, T, V, \dots) = 0$$

热力学系统中各个状态量互相牵制、响应. 实验上, 采用控制变量法测量响应函数 (如体膨胀系数 α 、压强系数 β 、等温压缩系数 κ), 响应函数是状态方程的某种偏导数, 积分可得到状态方程.

响应函数: 体膨胀系数 α , 压强系数 β , 等温压缩系数 κ

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad \beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad \kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

本章只考虑三个状态量: 压强 p 、温度 T 、体积 V .

3.1 理想气体状态方程

什么是理想气体? 分子数密度趋于零的气体, 分子间距离远远大于分子的有效半径, 相互作用可以忽略.

玻意耳定律: 温度 T 不变时, 一定量的气体的压强 p 和体积 V 乘积为常数,

$$pV = p_0 V_0$$

查理定律: 体积 V 不变时, 一定量的气体的压强 p 与温度 T 线性相关, 理想气体温标中为正比例关系,

$$\frac{p}{T} = \frac{p_0}{T_0}$$

盖·吕萨克定律: 压强 p 不变时, 一定量的气体的体积 V 与温度 T 线性相关, 理想气体温标中为正比例关系,

$$\frac{V}{T} = \frac{V_0}{T_0}$$

其中标准状态下 1 mol 气体的参数 $p_0 = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$, $V_0 = 22.4 \text{ L}$, $T_0 = 273.15 \text{ K}$. 整理可得

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0 V_0}{T_0} = R$$

普适气体常数 $R = 8.314 510 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$. 对 $\nu \text{ mol}$ 气体, N 个气体分子,

$$\frac{pV}{T} = \nu R = N k_B$$

Boltzmann 常数 $k_B = \frac{R}{N_A} = 1.380 658 \times 10^{-23} \text{ J/K}$. 满足这一方程的气体就是理想气体.

3.2 范德瓦尔斯气体

理想气体不考虑气体分子之间的相互吸引, 撞击器壁的压强称为动理压强 p_k , 满足

$$p_k V = \nu RT$$

实际气体分子之间存在相互吸引, 所以撞击器壁的实际压强由于被拉扯而减小了. 撞击器壁的分子数正比于气体数密度 $n = N/V$, 而拉扯它们的分子数也正比于气体数密度 $n = N/V$. 对物质的量 ν 的气体, 由拉扯导致的压强修正量正比于气体数密度的平方 $n^2 = N^2/V^2 = (N_A \nu)^2/V^2$. 实际压强 p 满足

$$p = p_k - a \frac{\nu^2}{V^2}$$

理想气体也忽略了气体分子的大小, 体积 V 为容器的体积, 不包括气体分子本身所占的体积. 实际气体分子之间存在相互排斥, 实际可运动的体积比较小, 修正量正比于物质的量, 实际气体可运动的体积为 $V - b\nu$.

将压强修正和体积修正考虑到理想气体方程中, 得到范德瓦尔斯方程

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

3.2.1 作业 1.31: 范德瓦尔斯方程与位力展开

作业 1.31: 确定体积的 1 mol 气体, 范德瓦尔斯方程确定的压强为 p_V , 理想气体状态方程确定的压强为 p_I , 证明: 存在一个确定的温度 T_B , 当 $T > T_B$ 时一定有 $p_V > p_I$; 当 $T < T_B$ 时可能有 $p_V > p_I$, 并求 T_B .

解: 由范德瓦尔斯方程和理想气体状态方程

$$p_V = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \quad p_I = \frac{RT}{V}$$

一般的思路: 寻找 $(p_V - p_I)$ 关于 T 的零点, 确定单调性即可,

$$f(T) = p_V - p_I = \frac{bR}{(V-b)V}T - \frac{a}{V^2}$$

若 a, b, V 为常数, 则显然该函数单调递增, 零点就是 $T_B = \frac{a(V-b)}{bVR} > 0$, 满足待证的要求.

特殊的思路 (“答案”): 不管单调性, 只看大小比较, 也无需考虑 a, b, V 是否会随温度变化. 对 p_V 关于 $b/V \ll 1$ 这一小量展开 (实际上是一种按数密度的位力展开)

$$p_V = \frac{RT}{V} \frac{1}{1-b/V} - \frac{a}{V^2} = \frac{RT}{V} \left[1 + \frac{b}{V} + \frac{b^2}{V^2} + o\left(\frac{b^2}{V^2}\right) \right] - \frac{a}{V^2}$$
$$p_V - p_I = \frac{RTb-a}{V^2} + \frac{RT}{V} \frac{b^2}{V^2} + o\left(\frac{b^2}{V^3}\right)$$

当 $T > T_B = \frac{a}{bR}$ 时, 首项为正, 一定有 $p_V > p_I$; 当 $T < T_B$ 时, 首项为负, 可能有 $p_V > p_I$.

泰勒展开

$$f(x) = f(x_0) + f'(x_0)(x-x_0) + \frac{f''(x_0)}{2!}(x-x_0)^2 + \dots + \frac{f^{(n)}(x_0)}{n!}(x-x_0)^n + o[(x-x_0)^n]$$

虽然两种方法的结果不同, 但实际上是近似的程度不同罢了, 题目要求范德瓦尔斯方程, 一般都认为 a, b, V 不随温度变化; 如果要求严谨, 直接比较两个式子的大小, 那 “答案” 的做法也是可取的. 实际上, 当 $b \rightarrow 0$ 时, 两个做法的结果是相同的.

4 概率论初步

随机试验的样本空间 $S = \{e_i\}$, 定义在样本空间 S 上的实单值函数 $X = X(e)$ 为随机变量. 简单理解, 和一个随机事件的结果直接相关的一个量, 就是随机变量.

4.1 离散随机变量的分布

随机变量 X 只能取离散值, 每个取值 X_i 的概率为其出现次数 N_i 与总数 N 的比值, 并满足归一条件

$$P(X_i) = \frac{N_i}{N}, \quad 1 = \sum_{i=1}^N P(X_i)$$

X 的平均值 (加权平均, 概率为权重)

$$\bar{X} = \sum_{i=1}^N X_i P(X_i)$$

某物理量 A 是 X 的函数 $A(X)$, A 的平均值

$$\bar{A} = \sum_{i=1}^N A(X_i) P(X_i)$$

X 的方差

$$\sigma = \sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2 P(X_i) = \overline{X^2} - \bar{X}^2$$

4.2 连续随机变量的分布

随机变量 x 可以连续取值 x ，我们无法得到某一个取值 x 的概率（取值可能太多了，概率趋于 0），只能求出取值在一个小区间 $x \in (x_i, x_{i+1})$ 内的概率。以概率为纵坐标，横坐标为区间，作直方图

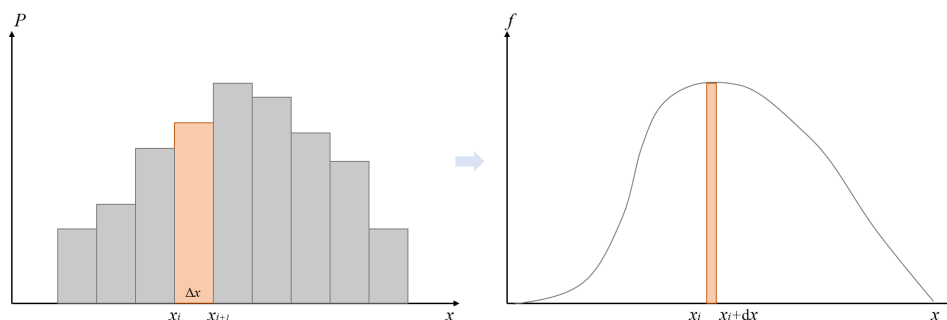


图 3: 概率分布直方图

橙色矩形的高为 $f(x_i)$ ，底为区间长度 Δx ，那么连续随机变量 $x \in (x_i, x_i + \Delta x)$ 的概率就是矩形面积

$$P(x_i \sim x_i + \Delta x) = f(x_i) \cdot \Delta x$$

当区间长度很小 $\Delta x \rightarrow dx$ ， $f(x)$ 称为概率密度函数，取值在该区间的概率为

$$P(x \sim x + dx) = f(x)dx$$

归一条件：矩形面积和为 1，区间长度很小时，求和变成积分（积分号 \int 就是拉长了的求和号 Σ ）

$$1 = \sum f(x_i)\Delta x \Rightarrow 1 = \int f(x)dx$$

积分范围为 x 的取值范围。

在多次随机试验中，记录 $x \in (x_i, x_i + dx)$ 的次数为 $N(x_i \sim x_i + dx)$ ，总次数为 N_0 ，那么概率为

$$\frac{N(x_i \sim x_i + dx)}{N_0} = P(x_i \sim x_i + dx) = f(x)dx$$

x 的平均值

$$\bar{x} = \sum_i x_i P(x_i \sim x_i + \Delta x) = \int x f(x)dx$$

某物理量 y 是 x 的函数 $y(x)$ ， y 的平均值

$$\bar{y} = \sum_i y(x_i) P(x_i \sim x_i + \Delta x) = \int y(x) f(x)dx$$

x 的方差

$$\sigma = \int (x - \bar{x})^2 f(x)dx$$

4.3 随机变量的函数的分布

问题：已知随机变量 x 满足分布 $f_X(x)$ ，求 $y(x)$ 的分布 $f_Y(y)$ 。

引入累积分布函数 (cumulative distribution function) $F_X(a)$ ，表示 x 取值不超过 a 的概率

$$F_X(a) = \sum_{x \leq a} P(x) = \int_{-\infty}^a f_X(x)dx$$

小插曲：根据 Leibniz 定理，如果 $f(x)$ 在 a 处连续，则有

$$\frac{dF_X(a)}{da} = f_X(a)$$

数学上的求法：考虑分布 $f_Y(y)$ 对应的累积分布函数 $F_Y(b)$

$$F_Y(b) = P(y \leq b)$$

如果 $y = y(x)$ 是严格单调函数，比如单调递增，那么

$$F_Y(b) = P(y \leq b) = P(x \leq y^{-1}(b)) = F_X(y^{-1}(b))$$

对 b 求导，利用链式法则

$$f_Y(b) = \frac{dF_Y(b)}{db} = \frac{d}{db} F_X(y^{-1}(b)) = f_X(y^{-1}(b)) \frac{d}{db} y^{-1}(b)$$

上面计算的 b 在 $y = y(x)$ 的值域内，对不在值域内的 b ， $f_Y(b) = 0$ 。单调递减的情况类似。如果不是单调函数，只需要仔细求出 $F_Y(b) = P(y \leq b)$ 如何用 F_X 来表示，最后求导即可得到 $f_Y(b)$ 。

物理上的求法：如果 $y = y(x)$ 是严格单调函数，比如单调递增，那么变量 x 位于 $(x, x+dx)$ 的次数与变量 $y = y(x)$ 位于 $(y, y+dy)$ 的次数相同，占总次数的比例相同

$$\frac{N(x \sim x+dx)}{N_0} = \frac{N(y \sim y+dy)}{N_0} \Rightarrow f_X(x)dx = f_Y(y)dy$$

只要把 $f_X(x)dx$ 中的 x 、 dx 全部表示成 y 、 dy 即可。

4.3.1 例题： $y = x^2$ 的分布

假设连续随机变量 $x \in (-\infty, +\infty)$ 满足正态分布 $N(0, 1)$,

$$f_X(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-x^2/2}$$

数学做法： $y = x^2 > 0$ ，所以 $f_Y(y \leq 0) = 0$ 。考虑累积分布函数

$$F_Y(b) = P(y \leq b) = P(x^2 \leq b) = P(-\sqrt{b} \leq x \leq \sqrt{b}) = F_X(\sqrt{b}) - F_X(-\sqrt{b})$$

对 b 求导

$$f_Y(b) = \frac{dF_Y(b)}{db} = \frac{dF_X(\sqrt{b})}{db} - \frac{dF_X(-\sqrt{b})}{db} = f_X(\sqrt{b}) \frac{1}{2\sqrt{b}} + f_X(-\sqrt{b}) \frac{1}{2\sqrt{b}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi b}} e^{-b/2}$$

$$f_Y(y) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2\pi y}} e^{-y/2}, & y > 0; \\ 0, & y \leq 0. \end{cases}$$

物理做法： $f_Y(y \leq 0) = 0$ ，考虑 $y = x^2 > 0$ ， $x = \pm\sqrt{y}$ 。

$$\left. \frac{N(x \sim x+dx)}{N_0} \right|_{x>0} = f_X(x)dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-x^2/2} dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-y/2} d(\sqrt{y}) = \frac{1}{2\sqrt{2\pi y}} e^{-y/2} dy$$

$$\left. \frac{N(x \sim x+dx)}{N_0} \right|_{x<0, dx<0} = -f_X(x)dx = -\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-x^2/2} dx = -\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-y/2} d(-\sqrt{y}) = \frac{1}{2\sqrt{2\pi y}} e^{-y/2} dy$$

$$f_Y(y)dy = \frac{N(y \sim y+dy)}{N_0} = \frac{N(x \sim x+dx)}{N_0} \Big|_{x>0} + \frac{N(x \sim x+dx)}{N_0} \Big|_{x<0, dx<0} = \frac{1}{\sqrt{2\pi y}} e^{-y/2} dy, \quad y > 0$$

5 气体分子动理论

物质是由原子和分子组成的；分子间存在相互作用；分子在做无规则热运动。

5.1 理想气体微观统计解释

理想气体微观模型：气体分子视为质点，有质量；除相互碰撞、与容器壁碰撞外，无相互作用。

微观描述中的坐标 \vec{r} 、速度 \vec{v} 、动量 \vec{p} 、能量 ϵ 可视为随机变量，其统计平均值可表现为宏观描述的体积 V 、压强 p 、温度 T 、内能 E 等。

压强解释：考虑分子碰撞器壁前后动量的改变，计算单位时间内碰撞分子数，根据速度分布可计算得到压强

$$p = \frac{N}{V} \overline{mv_x^2} = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \overline{\frac{1}{2}mv^2}$$

其中总粒子数 N ，体积 V 。

温度解释：根据状态方程 $pV = Nk_B T$ ，可得到温度 T 满足

$$\overline{\frac{1}{2}mv^2} = \frac{3}{2}k_B T$$

5.2 Maxwell 速度分布律

粒子沿 x 方向的速度分量大小在 $v_x \sim v_x + dv_x$ 区间内的概率为 $f_x(v_x)dv_x$ ，其他方向类似。

粒子速度同时位于

$$\begin{cases} v_x \sim v_x + dv_x, \\ v_y \sim v_y + dv_y, \\ v_z \sim v_z + dv_z \end{cases}$$

的概率为

$$f_M(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z$$

Maxwell 的三个假设：

1. 三个速度分量的分布形式相同，

$$f_x = f_y = f_z = f$$

2. 三个速度分量的取值独立，乘法原理

$$f_M(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z = f_x(v_x)dv_x \cdot f_y(v_y)dv_y \cdot f_z(v_z)dv_z$$

3. 速度分布各向同性，不依赖于方向，分布的形式只与速度大小 v 有关，可记分布为

$$f_M(v_x, v_y, v_z) = g(v^2)$$

根据这三个假设，我们得到速度分布 g 和速度分量分布 f 满足的形式：

$$g(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = f(v_x) \cdot f(v_y) \cdot f(v_z)$$

函数 g 中变量的平方和等于三个函数 f 相乘的结果，我们需要猜出 f, g 的形式。

Case 1：最简单的形式，平庸解

$$f = \text{const.}, \quad g = \text{const.}$$

Case 2: 注意到 g, f 的关系很像指数函数的性质

$$e^{x+y+z} = e^x \cdot e^y \cdot e^z$$

稍微修正一下:

$$f(v_x) = C e^{A v_x^2}$$

那么

$$g(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = C^3 e^{A(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}$$

宗量统一, 可得 f, g 的形式

$$g(x) = C^3 e^{Ax}, \quad f(x) = C e^{Ax^2}$$

Maxwell 速度分布

$$f_M(v_x, v_y, v_z) = f(v_x)f(v_y)f(v_z) = C^3 e^{A(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} = C^3 e^{Av^2}$$

其中 A, C 为待定系数,

(1) 归一化条件

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} f(v_x) dv_x = C \int_{-\infty}^{\infty} e^{A v_x^2} dv_x$$

$A < 0$ 积分才收敛, 利用 Gauss 积分公式

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\lambda x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}}$$

代入 $\lambda = -A > 0$ 可得

$$1 = C \sqrt{\frac{\pi}{-A}} \Rightarrow A = -\pi C^2$$

(2) 温度微观解释

$$\overline{\frac{1}{2} m v_x^2} = \frac{1}{2} k_B T$$

$$\overline{v_x^2} = \frac{k_B T}{m} = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 f(v_x) dv_x = C \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-\pi C^2 v_x^2} dv_x = \frac{1}{2\pi C^2}$$

其中利用了 Gauss 积分公式

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\lambda x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^3}}$$

计算得

$$C = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}}, \quad A = -\frac{m}{2k_B T}$$

Maxwell 速度分布

$$f_M(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T}} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$

$$f(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}}$$

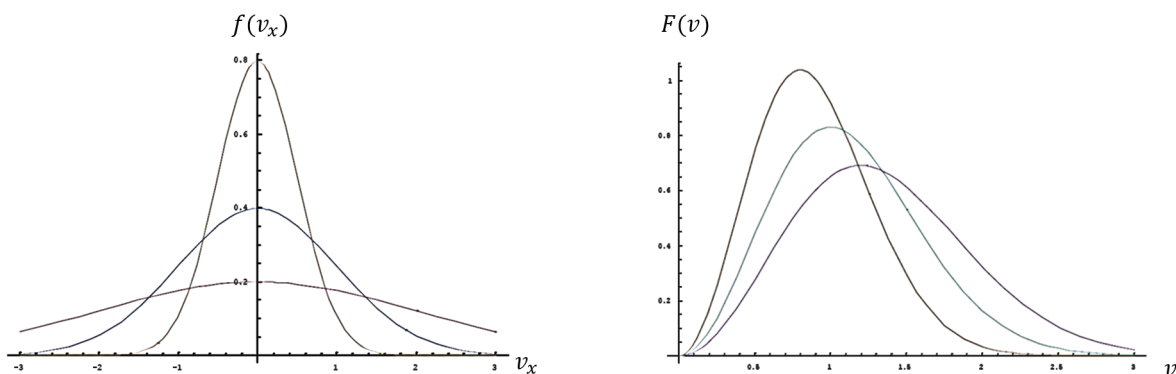


图 4: Maxwell 速度分布和速率分布.

5.3 Maxwell 速率分布

粒子速率在 $v \sim v + dv$ 区间内的概率为 $F_M(v)dv$, $F_M(v)$ 称为 Maxwell 速率分布函数. 速度空间, 直角坐标 (v_x, v_y, v_z) 与球坐标 (v, θ, ϕ) 体积元

$$dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z = dv \cdot v d\theta \cdot v \sin \theta d\phi = v^2 \sin \theta dv d\theta d\phi$$

$$F_M(v)dv = \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi f_M(v_x, v_y, v_z) v^2 \sin \theta dv = 4\pi v^2 f_M(v_x, v_y, v_z) dv = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} 4\pi v^2 dv$$

常用的三个速率: 平均速率 \bar{v} , 最概然速率 v_p , 方均根速率 $\sqrt{v^2}$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}, \quad v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi m}} = \frac{1}{2} \bar{v}, \quad \sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

5.3.1 作业 2.4: 分子按平动能分布

作业 2.4: 证明分子平动动能在 ε 到 $\varepsilon + d\varepsilon$ 区间的概率为

$$f(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (k_B T)^{-3/2} e^{-\varepsilon/k_B T} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon$$

见课件“热学讲义”P70. 参考上一节的“随机变量的函数的分布”.

5.3.2 作业 2.6: 二维气体的 Maxwell 速率分布

作业 2.6: 气体分子局限于二维运动, 速度的每个分量服从 Maxwell 分布, 求方均根速率、平均速率和最概然速率.

解: 速度满足 Maxwell 速度分布

$$f_{2M}(v_x, v_y) dv_x dv_y = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right) e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv_x dv_y, \quad v^2 = v_x^2 + v_y^2$$

二维速度空间, 直角坐标 (v_x, v_y) 与极坐标 (v, θ) 面积元

$$dv_x \cdot dv_y = dv \cdot v d\theta$$

$$F_{2M}(v)dv = \int_0^{2\pi} d\theta f_{2M}(v_x, v_y) v dv = 2\pi v f_{2M}(v_x, v_y) dv = \frac{mv}{k_B T} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv$$

方均根速率

$$\sqrt{v^2} = \sqrt{\int_0^\infty v^2 F_{2M}(v) dv} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$$

平均速率

$$\bar{v} = \int_0^\infty v F_{2M}(v) dv = \sqrt{\frac{\pi k_B T}{2m}}$$

令 $\frac{dF_{2M}}{dv}(v_p) = 0$, 可得最概然速率

$$v_p = \sqrt{\frac{k_B T}{m}}.$$

5.3.3 作业 2.12: 碰壁次数

作业 2.12: 求速率大于某一 v_0 的气体分子每秒与单位面积器壁的碰壁次数.

解: 容器中, 速度在 $(v_x \sim v_x + dv_x, v_y \sim v_y + dv_y, v_z \sim v_z + dv_z)$ 区间的粒子数 N_i 占比

$$\frac{N_i}{N} = f_M(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

假设垂直于器壁的方向为 x 方向, 速度在小区间的粒子中, 能够碰壁的体积为 $\Delta S \cdot v_x \Delta t$, 占比

$$\frac{\Delta S \cdot v_x \Delta t}{V}$$

所以单位时间内、碰壁单位面积, 且速度在 $(v_x \sim v_x + dv_x, v_y \sim v_y + dv_y, v_z \sim v_z + dv_z)$ 区间的粒子数为

$$d\Gamma = \frac{v_x N}{V} f_M(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

题目要求速率大于 v_0 , 将速度空间中的直角坐标换成球坐标

$$d\Gamma = \frac{v_x N}{V} f_M(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = n(v \sin \theta \cos \phi) f_M(v_x, v_y, v_z) v^2 \sin \theta dv d\theta d\phi$$

保证 $v_x > 0$ 才能碰壁, 积分范围, $v: (v_0 \rightarrow \infty); \theta: (0 \rightarrow \pi); \phi: (-\pi/2 \rightarrow \pi/2)$ 故速率大于 v_0 的气体每秒与单位面积器壁碰撞次数为

$$\Gamma = \int_{v_x > 0, v > v_0} d\Gamma = \int_{v_0}^\infty dv \int_0^\pi d\theta \int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\phi n f_M(v_x, v_y, v_z) v^3 \sin^2 \theta \cos \phi = \frac{n}{2} \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \left(v_0^2 + \frac{2k_B T}{m} \right) e^{-mv_0^2/2k_B T}$$

实际上, 直接用流密度的概念可以很快得到分布: 流密度 = 密度 \times 速度, 表示单位时间内沿速度方向穿过单位面积截面的粒子数, 量纲为 $/(m^2 \cdot s)$. 设容器的粒子数密度为 n , 碰壁方向为 x 方向, 那么碰壁的流密度为 nv_x , 流密度的平均值就是碰壁次数

$$\Gamma = \int_{v_x > 0} nv_x f_M(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

其中积分区间取决于条件, 比如本题中附加了速率要大于 v_0 , 那就需要用球坐标, 同时限制速率 $v > v_0$ 和角度 $-\pi/2 < \phi < \pi/2$.

5.4 泻流

容器壁有面积为 ΔS 的小孔, 从小孔中飞出来的泻流分子在通过小孔时不会与其他分子发生碰撞. 设容器内总粒子数 N , 体积 V , 假设 x 方向垂直于小孔面积、指向容器外部.

容器内部气体分子服从 Maxwell 速度分布, 速度在 $(v_x \sim v_x + dv_x, v_y \sim v_y + dv_y, v_z \sim v_z + dv_z)$ 区间的粒子数 N_i 占比

$$\frac{N_i}{N} = f_M(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

这部分速度小区间的粒子中，能够在 Δt 时间、穿过 ΔS 面积的粒子数为

$$\frac{\Delta S \cdot v_x \Delta t}{V} \cdot N_i = \frac{\Delta S \cdot v_x \Delta t}{V} \cdot N f_M(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

这部分速度小区间的粒子中，单位时间内穿过单位面积小孔的粒子数为

$$d\Gamma = \frac{v_x N}{V} f_M(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

所有 $v_x > 0$ 的粒子都有可能发生泻流，单位时间内穿过单位面积小孔的泻流总粒子数为（对三个速度分量积分）

$$\Gamma = \int d\Gamma = \int_0^\infty dv_x \int_{-\infty}^\infty dv_y \int_{-\infty}^\infty dv_z \frac{v_x N}{V} f_M(v_x, v_y, v_z) = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \frac{1}{4} n \bar{v}$$

Γ 又称为气体碰壁数率。从这条式子也能看出，实际上气体碰撞速率就是粒子流密度 nv_x 的平均值。

因此，泻流分子的速度分布，即考虑速度在 $(v_x \sim v_x + dv_x, v_y \sim v_y + dv_y, v_z \sim v_z + dv_z)$ 区间的粒子数占比

$$f_M(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = \frac{d\Gamma}{\Gamma} = \frac{4v_x}{\bar{v}} f_M(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

显然，泻流分子的速度分布不具有各向同性，因为规定了泻流方向是 x 方向。

5.4.1 作业 2.10：中子流

作业 2.10：穿过某个原子能反应堆中心处一面积的中子流密度是 $4 \times 10^{16} / (\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ，这些中子是温度为 300 K 的热中子，服从 Maxwell 速率分布，求中子气的数密度和分压强。

解：这里可能容易造成误解：服从 Maxwell 速率分布的是中子流里的气体呢？还是容器里面的中子气？按照“答案”的理解，中子流从某个容器内的中子气泻流而出，其这里的流密度相当于气体碰壁数率 $\Gamma = 4 \times 10^{16} / (\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 。由中子气温度 $T = 300 \text{ K}$ ，根据泻流公式

$$\Gamma = \frac{1}{4} n \bar{v} = \frac{1}{4} n \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

可计算得到

$$n = 4\Gamma \sqrt{\frac{\pi m}{8k_B T}} = 6.35 \times 10^{13} \text{ m}^{-3}$$

理想气体近似，根据状态方程

$$p = nk_B T = 2.63 \times 10^{-7} \text{ Pa}$$

如果认为中子流的流密度就是 $n\bar{v} = 4 \times 10^{16} / (\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ，这样假定的前提是所有中子的速度都是 \bar{v} ，但实际上是不可行的。因此，通常的“流密度”概念用于均一速度的粒子流束，这时候“流密度”等于 nv ；如果速度不均一，这时候的流密度可以定义为气体碰壁数率，假想流动方向有个器壁挡住，碰壁的次数就相当于流过的粒子数了，此时“流密度”就是 nv_x 的统计平均。

5.5 Maxwell-Boltzmann 分布

Maxwell 只考虑了粒子在速度空间的分布，Boltzmann 推广得到粒子在相空间的分布，即得到能量分布，能量与速度、位置有关。

重力沿 z 方向，空气柱 $\Delta S dz$ 受力平衡：重力、上气压，下气压，

$$mg \cdot n(z) \Delta S dz + (p + dp) \Delta S = p \Delta S \Rightarrow dp = -mg n(z) dz,$$

等温理想气体近似 $p = nk_B T$

$$dp = k_B T dn = -mg n dz \Rightarrow \frac{dn}{n} = -\frac{mg}{k_B T} dz \Rightarrow n(z) = n_0 e^{-\frac{mgz}{k_B T}}$$

重力场中粒子位于 $z \sim z + dz$ 的概率为

$$f_B(z)dz = \frac{n\Delta S dz}{\int_0^\infty n\Delta S dz} = \frac{n_0 e^{-\frac{mgz}{k_B T}} dz}{\int_0^\infty n_0 e^{-\frac{mgz}{k_B T}} dz} = \frac{mg}{k_B T} e^{-\frac{mgz}{k_B T}} dz$$

即 Boltzmann 位置分布，其中重力势能 $\varepsilon_p = mgz$.

推广：在位置空间，与位置 $\vec{r} = (x, y, z)$ 相关的粒子分布，概率分布密度

$$f_B(x, y, z) dx dy dz = C e^{-\frac{\varepsilon(\vec{r})}{k_B T}} dx dy dz$$

在相空间（包括位置空间和速度空间），粒子分布与位置 \vec{r} 和速度 \vec{v} 有关，概率分布密度

$$f_{MB}(x, y, z; v_x, v_y, v_z) dx dy dz dv_x dv_y dv_z = f_B(x, y, z) dx dy dz \cdot f_M(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

$$f_{MB}(x, y, z; v_x, v_y, v_z) = C \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon_k + \varepsilon_p}{k_B T}}$$

称为 Maxwell-Boltzmann 分布，

$$\varepsilon_k = \varepsilon_k(v_x, v_y, v_z), \quad \varepsilon_p = \varepsilon_p(x, y, z)$$

更一般地，若描述分子的坐标为 q ，其对分子能量的贡献为 $\varepsilon(q)$ ，那么系综中分子按 q 的分布概率为

$$C_q e^{-\varepsilon(q)/k_B T} dq$$

其中 C_q 可利用归一化确定.

5.6 能均分定理

在热平衡状态下，物质分子的每一个自由度都具有相同的平均动能 $k_B T/2$.

单原子分子有 3 个平动自由度. 非刚性双原子分子有 3 个平动自由度、2 个转动自由度、1 个振动自由度.

一个非刚性 $n(n > 2)$ 原子分子有 3 个平动自由度、3 个转动自由度、 $(3n - 6)$ 个振动自由度. 每个振动自由度包括振动动能和振动势能，简谐势能平均值也为 $k_B T/2$ ，故分子的平均能量为

$$\bar{\varepsilon} = (3 + 3 + 3n - 6 + 3n - 6) \frac{1}{2} k_B T = (3n - 3) k_B T$$

内能是温度 T 的函数，1 mol 理想气体内能 $U = N_A \bar{\varepsilon}$.

等容过程中，热力学系统吸收的热量都用来增加内能，等容热容

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V$$

例如，非刚性双原子分子内能 $U = 7N_A k_B T/2$ ，等容热容为 $7N_A k_B/2 = 7R/2$.