

热学

第6讲 一二章知识的应用（题霸版）

黄志琦

教材：《热学》第二版，赵凯华，罗蔚茵，高等教育出版社
课件下载 https://github.com/zqhuang/SYSU_TD



你不是在做题，你是在收割寂寞

温标之间的非线性关系例1

教材习题1-4

- (1) $\mathcal{E}(-100^\circ\text{C}) = [0.21 \times (-100) - 10^{-4} \times (-100)^2] \text{ mV} = -22 \text{ mV}$
其余以及图略。
- (2) $\mathcal{E}(0^\circ) = \mathcal{E}(0^\circ\text{C}) = 0 \text{ mV}$, $\mathcal{E}(100^\circ) = \mathcal{E}(100^\circ\text{C}) = 20 \text{ mV}$

$$a = \frac{100^\circ - 0^\circ}{20 \text{ mV}} = 5^\circ / \text{mV}, \quad b = 0$$

图略

- (3) $t = -100^\circ\text{C}$ 时, $t^* = -22 \text{ mV} \times 5^\circ / \text{mV} = -110^\circ$, 其余类似, 略。
- (4) t^* 和 t 除了两个固定标准点被规定相等, 两者成非线性关系, 一般来说并不相等。

温标之间的非线性关系例2

教材习题1-6

- (1) 由于定体温度计的理想气体温度 T (或热力学温度) 和压强 p 成正比, 所以 $t^* = [\ln(T/K) + c]^\circ$ (c 为常数)。由 $T = 273.16$ K 时 $t^* = 273.16^\circ$ 可以确定 $c = 273.16 - \ln 273.16$ 。所以 $t^* = \left[\ln \frac{T}{273.16 \text{ K}} + 273.16 \right]^\circ$
- (2) 冰点 $T = 273.15$ K, $t^* = \left[\ln \frac{273.15}{273.16} + 273.16 \right]^\circ = 273.159963^\circ$;
沸点 $T = 373.15$ K, $t^* = \left[\ln \frac{373.15}{273.16} + 273.16 \right]^\circ = 273.471923^\circ$ 。
- (3) 存在, 当 $T = 273.16 \times e^{-273.16}$ K 时, $t^* = 0^\circ$ 。

定体气体温度计外推法例1

教材习题1-2

我们先假设理想气体状态方程，在不同压强下计算待测温度，然后用外推的方法得到 $p = 0$ 时的待测温度：

$$(p_1, T_1) = (734 \text{ mmHg}, \frac{734}{500} \times 273.16 \text{ K}) = (734 \text{ mmHg}, 400.999 \text{ K})$$

$$(p_2, T_2) = (293.4 \text{ mmHg}, \frac{293.4}{200} \times 273.16 \text{ K}) = (293.4 \text{ mmHg}, 400.726 \text{ K})$$

$$(p_3, T_3) = (146.68 \text{ mmHg}, \frac{146.68}{100} \times 273.16 \text{ K}) = (146.68 \text{ mmHg}, 400.671 \text{ K})$$

求平均，并每个数据点减去平均：

$$(\bar{p}, \bar{T}) = \left(\frac{p_1 + p_2 + p_3}{3}, \frac{T_1 + T_2 + T_3}{3} \right) = (391.36 \text{ mmHg}, 400.799 \text{ K})$$

$$(\Delta p_1, \Delta T_1) = (p_1 - \bar{p}, T_1 - \bar{T}) = (342.64 \text{ mmHg}, 0.200 \text{ K}),$$

$$(\Delta p_2, \Delta T_2) = (p_2 - \bar{p}, T_2 - \bar{T}) = (-97.96 \text{ mmHg}, -0.073 \text{ K}),$$

$$(\Delta p_3, \Delta T_3) = (p_3 - \bar{p}, T_3 - \bar{T}) = (-244.68 \text{ mmHg}, -0.128 \text{ K})$$

设拟合直线为 $T = ap + b$ ，则

$$a = \frac{\sum \Delta p \Delta T}{\sum \Delta p^2} = 0.0005726 \text{ mmHg/K}, \quad b = \bar{T} - k\bar{p} = 400.575 \text{ K}$$

定体温度计外推法例2

教材习题1-3

定体气体温度计的 T/p 随着 $p \rightarrow 0$ 而趋向于一个常数 $\frac{V}{\nu R}$ 。由数据点

$$(p_1, T_1/p_1) = (0.400 \text{ atm}, 682.875 \text{ K/atm})$$

$$(p_2, T_2/p_2) = (0.546 \text{ atm}, 683.425 \text{ K/atm})$$

拟合直线为

$$\frac{T}{p} = \left[3.767 \frac{p}{\text{atm}} + 681.368 \right] \text{ K/atm}$$

$$(1) \quad p = 0.100 \text{ atm 时}, \quad T = 0.100 \times (3.767 \times 0.1 + 681.368) \text{ K} = 68.17 \text{ K}$$

$$(2) \quad T = 444.60^\circ \text{C} = 717.75 \text{ K}, \text{ 可以先忽略 } 3.767 \frac{p}{\text{atm}} \text{ 这项修正项, 估算出}$$

$$p \approx \frac{717.75}{681.368} \text{ atm} = 1.053 \text{ atm}$$

然后再迭代计算更精确的解:

$$p = \frac{717.75}{681.368 + 3.767 \times 1.053} \text{ atm} = 1.047 \text{ atm}$$

定体温度计外推法例2: 另一种解法

教材习题1-3

我们考虑另一种拟合方案, 拟合 p/T 为 p 的线性函数:

$$(p_1, p_1/T_1) = (0.400 \text{ atm}, 0.00146440 \text{ atm/K})$$

$$(p_2, p_2/T_2) = (0.546 \text{ atm}, 0.00146322 \text{ atm/K})$$

拟合直线为

$$\frac{p}{T} = \left[-8.082 \times 10^{-6} \frac{p}{\text{atm}} + 0.00146763 \right] \text{ atm/K}$$

(1) $p = 0.100 \text{ atm}$ 时,

$$T = \frac{0.1}{-8.082 \times 10^{-6} \times 0.1 + 0.00146763} = 68.17 \text{ K}$$

(2) $T = 444.60^\circ\text{C} = 717.75 \text{ K}$, 可以先忽略 $-8.082 \times 10^{-6} \frac{p}{\text{atm}}$ 这项修正项, 估算出

$$p \approx 0.00146763 \times 717.75 \text{ atm} = 1.053 \text{ atm}$$

然后再迭代计算更精确的解:

$$p = 717.75 \times (-8.082 \times 10^{-6} \times 1.053 + 0.00146763) \text{ atm} = 1.047 \text{ atm}$$

虽然各种线性拟合的假设不同, 但因为实际气体偏离理想气体较小, 得到的结果往往是一致的。

定体温度计外推法例2：比较粗糙的解法

教材习题1-3

我们考虑直接使用那个啥定律（忘了是查理还是波意儿还是...）：
直接拟合 T 为 p 的线性函数：

$$T = (684.932 \frac{p}{\text{atm}} - 0.8228) \text{ K}$$

（虽然我们明知这当 $p \rightarrow 0$ 时误差较大）

(1) $p = 0.100 \text{ atm}$ 时, $T = 67.67 \text{ K}$

(2) $T = 444.60^\circ\text{C} = 717.75 \text{ K}$, $p = 1.049 \text{ atm}$

这种拟合方法相当于没有使用 ($p = 0$, $T = 0$) 这个隐藏数据点，所以比较不精确。

$pV = \nu RT$ 的简单应用例1

教材习题1-7

固定温度时， pV 正比于摩尔数，所以我们可以用 pV 来代表“氧气的量”。可以用的天数为

$$\frac{130 \times 32 - 10 \times 32}{1 \times 400} = 9.6$$

所以每隔9天就要去充气。

$pV = \nu RT$ 的简单应用例2

教材习题1-10

由于空气比水银密度小，灌入水银时右侧管以及底管的空气都会直接或者以气泡的方式漏出。而左侧管的空气则会被压缩。由理想气体状态方程得到

$$p_0 h_1 = (p_0 + \rho g(h_2 - h))(h_1 - h)$$

其中 $p_0 = 750 \text{ mmHg}$ 为大气压强。上式可以化简为

$$1500 = (275 - \frac{h}{\text{cm}})(20 - \frac{h}{\text{cm}})$$

可以直接由二次方程求根公式求解上式得到 $h = 14.24742 \text{ cm}$ 。下面介绍一个利用物理近似迭代求解的方法，求解更复杂的方程时它往往非常有用：

先由近似 $275 - \frac{h}{\text{cm}} \approx 275$ 得到零级近似 $h \approx (20 - 1500/275) \text{ cm} = 14.55 \text{ cm}$ ，然后迭代：

$$\text{一级近似 } h \approx \left(20 - \frac{1500}{275 - 14.55}\right) \text{ cm} = 14.241 \text{ cm}$$

$$\text{二级近似 } h \approx \left(20 - \frac{1500}{275 - 14.241}\right) \text{ cm} = 14.2476 \text{ cm}$$

$$\text{三级近似 } h \approx \left(20 - \frac{1500}{275 - 14.2476}\right) \text{ cm} = 14.24742 \text{ cm}$$

对结果要求不太精确的问题，往往一两次迭代就足够精确了。

$pV = \nu RT$ 的简单应用例3

教材习题1-13

取大气压为76 cm汞柱, 步骤(1), (2)可以得到体积比为

$$\frac{V_{AC}}{V_{ABC}} = \frac{76}{76 + 12.5}$$

由 $V_{ABC} = 1000 \text{ cm}^3$ 即得 $V_{AC} = 858.76 \text{ cm}^3$ 。
设矿物体积为 V_m , 由步骤(3),(4)可以得到

$$\frac{V_{AC} - V_m}{V_{ABC} - V_m} = \frac{76}{76 + 23.7}$$

代入 V_{AC} , V_{ABC} 的值即得 $V_m = 405.84 \text{ cm}^3$ 。

故密度 $\rho = 400 \text{ g}/(405.84 \text{ cm}^3) = 0.986 \text{ g}/\text{cm}^3$

阿伏伽德罗定律

教材习题1-15

氮气的摩尔质量28 g/mol, 氧气的摩尔质量32 g/mol, 氩气的摩尔质量40 g/mol。
空气的摩尔质量

$$\frac{1 \text{ g}}{\frac{0.76 \text{ g}}{28 \text{ g/mol}} + \frac{0.23 \text{ g}}{32 \text{ g/mol}} + \frac{0.01 \text{ g}}{40 \text{ g/mol}}} = 28.9 \text{ g/mol}$$

标准状态下的空气密度

$$\rho = \frac{28.9 \text{ g}}{22.4 \text{ L}} = 1.29 \text{ kg/m}^3$$

当然，阿伏伽德罗定律只是理想气体状态方程在 $T = 273.15 \text{ K}$, $p = 1 \text{ atm}$ 时的特殊情形，并不需要额外记忆。

道尔顿分压定律例1

教材习题1-17

氮气压强变为

$$p_{N_2} = \frac{0.5}{0.2} \times 1.0 \times 10^5 \text{ Pa} = 2.5 \times 10^5 \text{ Pa}$$

混合气体压强为

$$p = p_{N_2} + p_{O_2} = 2.5 \times 10^5 \text{ Pa} + 1.0 \times 10^5 \text{ Pa} = 3.5 \times 10^5 \text{ Pa}$$

道尔顿分压定律例2

教材习题1-16

收集的气体分压为 $p_0 = 767.5 \text{ mmHg} - 17.5 \text{ mmHg} = 750 \text{ mmHg}$ ，体积 $V_0 = 150 \text{ cm}^3$ ，温度 $T_0 = 293.15 \text{ K}$ 。在 0°C 干燥时，压强 $p_1 = 767.5 \text{ mmHg}$ ，温度 $T_1 = 273.15 \text{ K}$ 。故体积

$$V_1 = \frac{\nu RT_1}{p_1} = \frac{p_0 V_0 T_1}{T_0 p_1} = 150 \text{ cm}^3 \times \frac{750}{767.5} \frac{273.15}{293.15} = 136.64 \text{ cm}^3$$

缓慢状态变化做功 = $-\int p dV$

作业题3: 把1 mol的理想气体保持恒温300K进行等温压缩, 使得体积变为原来一半, 最少要做多少功?

“保持恒温”意味着一直处于热平衡 (至少就我们目前接触的温度定义而言), 由理想气体状态方程得到做的功为:

$$\begin{aligned} W &= - \int_{V_0}^{V_0/2} p dV \\ &= -\nu RT \int_{V_0}^{V_0/2} \frac{dV}{V} \\ &= \nu RT \ln 2 \\ &= 1.73 \times 10^3 \text{ J} \end{aligned}$$

范德瓦尔斯方程

教材习题1-20

CO_2 的分子量为44，故摩尔数为

$$\nu = \frac{1.1 \text{ kg}}{44 \text{ g/mol}} = 25 \text{ mol}$$

温度 $T = 286.15 \text{ K}$ ， 体积 $V = 0.02 \text{ m}^3$
按范德瓦尔斯方程

$$p = \frac{\nu RT}{V - \nu b} - a \left(\frac{\nu}{V} \right)^2 = 2.573 \times 10^6 \text{ Pa}$$

按理想气体状态方程

$$p = \frac{\nu RT}{V} = 2.974 \times 10^6 \text{ Pa}$$

一般性分布的例子

方均根速率 \geq 平均速率

教材思考题2-9

$$\begin{aligned} 0 &\leq \overline{(v - \bar{v})^2} \\ &= \overline{v^2} + \bar{v}^2 - 2\bar{v}\bar{v} \\ &= \overline{v^2} + \bar{v}^2 - 2\bar{v}^2 \\ &= \overline{v^2} - \bar{v}^2 \end{aligned}$$

从而有

$$\overline{v^2} \geq \bar{v}^2$$

两边开平方即有

$$v_{\text{rms}} \geq \bar{v}$$

方均根速率 \geq 平均速率(第二种证明方法及推广, 仅供娱乐)

教材思考题2-9

令 $f(x) = -x^2$, 则 $f''(x) = -2 < 0$ 。故 $f(x)$ 为凸函数。根据琴生不等式得到

$$\overline{f(v)} \leq f(\bar{v})$$

即

$$-\overline{v^2} \leq -\bar{v}^2$$

即

$$\overline{v^2} \geq \bar{v}^2$$

等号当且仅当所有速率均相等时才能取到。上式开平方即得

$$v_{\text{rms}} \geq \bar{v}$$

利用这种证明方法还可以迅速得到一系列和分布函数无关的不等式:

$$\overline{\left(\frac{1}{v}\right)} \geq \frac{1}{\bar{v}}, \quad \overline{v^4} \geq \bar{v}^4, \quad \overline{\sqrt{v}} \leq \sqrt{\bar{v}} \dots$$

方均根速率 \geq 平均速率 (第三种证明方法及推广, 仅供娱乐)

教材思考题2-9

设有 N 个分子, 速率分别为 $v_i (i = 1, 2, \dots, N)$ 。对任何 $1 \leq i, j \leq N$, 显然有

$$(v_i - v_j)^2 > 0$$

上式展开

$$v_i^2 + v_j^2 - 2v_i v_j \geq 0$$

上式对 i, j 求和, 即

$$N \sum_{i=1}^N v_i^2 + N \sum_{j=1}^N v_j^2 - 2 \sum_{i=1}^N v_i \sum_{j=1}^N v_j \geq 0$$

或者写成

$$2N^2 \overline{v^2} - 2(N\overline{v})^2 \geq 0$$

即

$$\overline{v^2} \geq (\overline{v})^2$$

两边开平方即得证。

思考题 (仅供娱乐)

- 1 对同号的 p, q , 显然有 $(v_i^p - v_j^p)(v_i^q - v_j^q) \geq 0$, 试证明

$$\overline{v^{p+q}} \geq \overline{v^p} \overline{v^q}$$

- 2 对异号的 p, q , 显然有 $(v_i^p - v_j^p)(v_i^q - v_j^q) \leq 0$, 试证明

$$\overline{v^{p+q}} \leq \overline{v^p} \overline{v^q}$$

- 3 对同号的 p, q 以及任意 m , 显然有 $v_i^m v_j^m (v_i^p - v_j^p)(v_i^q - v_j^q) \geq 0$, 试证明

$$\overline{v^{p+q+m}} \overline{v^m} \geq \overline{v^{p+m}} \overline{v^{q+m}}$$

- 4 对异号的 p, q 以及任意 m , 显然有 $v_i^m v_j^m (v_i^p - v_j^p)(v_i^q - v_j^q) \leq 0$, 试证明

$$\overline{v^{p+q+m}} \overline{v^m} \leq \overline{v^{p+m}} \overline{v^{q+m}}$$

- 5 对任意个同号的数 p_1, p_2, \dots, p_n , 用归纳法证明

$$\overline{v^{p_1+p_2+\dots+p_n}} \geq \overline{v^{p_1}} \overline{v^{p_2}} \dots \overline{v^{p_n}}$$

- 6 对同号的 p_1, p_2, \dots, p_n 以及任意 m , 用归纳法证明

$$\overline{v^{p_1+p_2+\dots+p_n+m}} (\overline{v^m})^{n-1} \geq \overline{v^{p_1+m}} \overline{v^{p_2+m}} \dots \overline{v^{p_n+m}}$$

各向同性分布：对称性考虑

设气体是各向同性的，对气体分子的速度 $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$ 和速率 $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ 求下列事件的概率：

- 1 $v_x > v_y$
- 2 $v_x > 0$ 且 $v_y > 0$ 且 $v_z > 0$
- 3 $|v_x| > \frac{1}{3}v$

- 1 由对称性， $P(v_x > v_y) = P(v_x < v_y) = \frac{1}{2}$
- 2 由对称性， $P(v_x > 0) = P(v_y > 0) = P(v_z > 0) = \frac{1}{2}$ ，又 v_x, v_y, v_z 的分布互不相关，故联立事件 $P(v_x > 0, v_y > 0, v_z > 0) = \left(\frac{1}{2}\right)^3 = \frac{1}{8}$
- 3 取 v_x 方向为南北极轴，建立速度空间的球坐标系，则 $v_x = v \cos \theta$ 。所以 $|v_x| > \frac{1}{3}v$ 的概率即 $|\cos \theta| > \frac{1}{3}$ 的概率。
球坐标的体积元为 $v^2 dv \sin \theta d\theta d\varphi = -v^2 dv d(\cos \theta) d\varphi$ ，故对各向同性分布（只依赖于 v 的分布 $f(v)$ ）而言，以 $\mu = \cos \theta$ 为变量的概率密度

$$\frac{dP}{d\mu} = \int_0^\infty v^2 dv f(v) \int d\varphi$$

是常数。 $\cos \theta$ 的范围是 $[-1, 1]$ ，故 $|\cos \theta| > \frac{1}{3}$ 的概率是 $\frac{2}{3}$ 。

思考题



对各向同性分布, $|v_x| > \sqrt{3}|v_y|$ 的概率是多少?

各向同性分布：泻流速率和平均速率的关系

当速率分布各向同性时，泻流速率(单位时间单位面积泄漏的分子数和箱内的分子数密度之比)总是平均速率的 $\frac{1}{4}$

设三维概率密度函数为 $f(v_x, v_y, v_z) = g(v)$ (因各向同性所以可以这样设)，则速率 v 的概率密度函数为 $4\pi v^2 g(v)$ 。

不妨设小孔开在 z 方向，在球坐标里计算泻流速率，体积元为 $v^2 dv \sin \theta d\theta d\varphi$ ， $v_z = v \cos \theta$

$$\begin{aligned}
 v_{n,\text{leak}} &= \int_0^\infty v^2 dv \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi (v \cos \theta) g(v) \\
 &= \pi \int_0^\infty v^2 dv v g(v) \\
 &= \frac{1}{4} \int_0^\infty v (4\pi v^2 g(v) dv) \\
 &= \frac{1}{4} \bar{v}
 \end{aligned}$$

各向同性分布：泻能速率（难度稍大的内容）

一个绝热箱上有个小孔，当箱内分子速率分布各向同性时，泻能速率（单位时间单位面积泄漏能量和箱内能量密度之比）为 $\frac{\overline{v\varepsilon}}{4\varepsilon}$ 。

- ▶ 如果是处于热平衡的非相对论单原子理想气体，则根据麦克斯韦分布，泻能速率等于 $\frac{1}{3}\overline{v}$ 。
- ▶ 在极端非相对论情形，泻能速率等于 $\frac{1}{4}c$ 。

与前面一样在球坐标里计算泻能速率，

$$v_{\varepsilon, \text{leak}} = \int_0^\infty v^2 dv \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \left(\frac{\varepsilon}{\overline{\varepsilon}} v \cos \theta \right) g(v) = \frac{\overline{\varepsilon v}}{4\overline{\varepsilon}}$$

对处于热平衡的非相对论单原子理想气体，能量仅为平动动能，即 $\varepsilon \propto v^2$ ，所以

$$v_{\varepsilon, \text{leak}} = \frac{\overline{v^3}}{4\overline{v^2}} = \frac{1}{3}\overline{v}$$

最后一步用到了类高斯积分的一些技巧，我们后面会更详细地介绍。

极端相对论情形 $\overline{v} = c$ ，结论显然。

麦克斯韦分布的计算技能



无量纲速度：去掉讨厌的系数

无穷区间积分：递归公式

小区间积分：当成常数

尾区间积分：小窍门

大区间积分：神奇的近似公式

无量纲速度的概率密度

麦克斯韦分布的计算中总带着一堆讨厌的 k , T , m ，一不小心就写错。为此，我们定义特征速率 $v_c = \sqrt{\frac{kT}{m}}$ ，并对理想气体分子定义无量纲速度 $\mathbf{u} \equiv \frac{\mathbf{v}}{v_c}$ 。

然后我们考虑无量纲速度的概率密度函数：

- ▶ 以 u_x 为变量的概率密度 $\tilde{f}_{1D}(u_x)$
- ▶ 以 u_x, u_y, u_z 为变量的三维概率密度 $\tilde{f}_M(u_x, u_y, u_z)$
- ▶ 以 $u = |\mathbf{u}|$ 为变量的概率密度 $\tilde{F}_M(u)$ ($u \geq 0$)

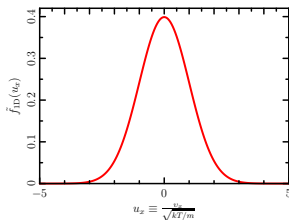
无量纲速度的概率密度(续)

因为是一一映射，换算概率密度就容易。由

$$\tilde{f}_{1D}(u_x)|du_x| = f_{1D}(v_x)|dv_x|$$

得到

$$\begin{aligned}\tilde{f}_{1D}(u_x) &= f_{1D}(v_x) \left| \frac{dv_x}{du_x} \right| \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}v_c} e^{-\frac{v_x^2}{2v_c^2}} v_c \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{u_x^2}{2}}\end{aligned}$$



概率密度 $\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{u_x^2}{2}}$ 称为标准正态分布。容易验证服从标准正态分布的变量的平方平均为1: $\overline{u_x^2} = 1$ 。

无量纲速度的每个分量都服从标准正态分布。

无量纲速度的概率密度(续)

因为 u_x , u_y , u_z 的分布相互独立, 就有

$$\tilde{f}_M(u_x, u_y, u_z) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{u_x^2 + u_y^2 + u_z^2}{2}}$$

转换到球坐标即可求出无量纲速率分布:

$$\tilde{F}_M(u) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} u^2 e^{-\frac{u^2}{2}}$$

无量纲速度总结

- ▶ 用 $v_c \equiv \sqrt{\frac{kT}{m}}$ 作为单位就得到了速度的无量纲表示。
- ▶ 无量纲速度的分布是固定的（不随 m, T 变化）：它的每个分量独立地服从标准正态分布：

$$\tilde{f}_{1D}(u_x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{u_x^2}{2}}$$

服从标准正态分布的变量的平方平均为1。

- ▶ 无量纲速率的分布为

$$\tilde{F}_M(u) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} u^2 e^{-\frac{u^2}{2}}, \quad u \geq 0$$

麦克斯韦分布的计算技能



无量纲速度：去掉讨厌的系数

无穷区间积分：递归公式

小区间积分：当成常数

尾区间积分：小窍门

大区间积分：神奇的近似公式

无穷区间积分：递归公式

我们常常需要对服从标准正态分布的变量 x 计算 $|x|^n$ ，它可以写成

$$\overline{|x|^n} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} |x|^n e^{-x^2/2} dx = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} x^n e^{-x^2/2} dx$$

显然

$$\begin{aligned} \overline{|x|^0} &= 1 \\ \overline{|x|} &= \left. \sqrt{\frac{2}{\pi}} e^{-x^2/2} \right|_0^{\infty} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \end{aligned}$$

对 $n > 1$ ，则可分部积分得到

$$\begin{aligned} \overline{|x|^n} &= -\sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} x^{n-1} d(e^{-x^2/2}) \\ &= -x^{n-1} e^{-x^2/2} \Big|_0^{\infty} + \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} (n-1) x^{n-2} e^{-x^2/2} dx \\ &= (n-1) \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} x^{n-2} e^{-x^2/2} dx \\ &= (n-1) \overline{|x|^{n-2}} \end{aligned}$$

无穷区间积分：递归公式

总结起来就是，对服从标准正态分布的变量 x ，其绝对值的 n 次平均等价于下述两种积分表达式：

$$\overline{|x|^n} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} |x|^n e^{-x^2/2} dx = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} x^n e^{-x^2/2} dx$$

它可以由下列递归关系求出：

$$\begin{aligned}\overline{|x|^0} &= 1 \\ \overline{|x|} &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \\ \overline{|x|^n} &= (n-1)\overline{|x|^{n-2}}, \quad n \geq 2\end{aligned}$$

不难求出 $\overline{|x|^2} = 1$, $\overline{|x|^3} = \sqrt{\frac{8}{\pi}}$, $\overline{|x|^4} = 3$, ...

很多高斯类的分布（并不需要是正态分布）的平均值问题都可以转化成上面的积分式，从而转化为标准正态分布的 $\overline{|x|^n}$ 计算问题。

无穷区间积分：递归公式

例如，我们前面计算非相对论单原子理想气体的泻能速率时需要证明

$$\overline{u^3} = \frac{4}{3} \overline{u^2} \overline{u}$$

这只要直接计算即可，设 x 为满足标准正态分布的变量，

$$\overline{u^3} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty u^3 (u^2 e^{-u^2/2}) du = \overline{|x|^5} = (5-1) \times (3-1) \overline{|x|} = 8 \sqrt{\frac{2}{\pi}}$$

$$\overline{u^2} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty u^2 (u^2 e^{-u^2/2}) du = \overline{|x|^4} = (4-1) \times (2-1) \overline{|x|^0} = 3$$

$$\overline{u} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty u (u^2 e^{-u^2/2}) du = \overline{|x|^3} = (3-1) \overline{|x|} = 2 \sqrt{\frac{2}{\pi}}$$

注意，我们只是把 u 的某种平均和 $|x|$ 的若干次平均通过相同的积分式联系起来， u 本身并不服从标准正态分布。

麦克斯韦分布的计算技能



无量纲速度：去掉讨厌的系数

无穷区间积分：递归公式

小区间积分：当成常数

尾区间积分：小窍门

大区间积分：神奇的近似公式

小区间积分：当成常数

如果积分范围比较小，我们可以假设概率密度函数在小区间内是常数，用乘法代替积分。

例如分子速率在 \bar{v} 附近 $\pm 1\%$ 之内的概率为

$$\tilde{F}_M\left(\sqrt{\frac{8}{\pi}}\right)\left(\sqrt{\frac{8}{\pi}} \times 0.02\right) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{8}{\pi} e^{-4/\pi} \times \left(\sqrt{\frac{8}{\pi}} \times 0.02\right) \approx 0.018$$

注意我们已经开始使用无量纲速度来进行计算。

麦克斯韦分布的计算技能



无量纲速度：去掉讨厌的系数

无穷区间积分：递归公式

小区间积分：当成常数

尾区间积分：小窍门

大区间积分：神奇的近似公式

尾区间积分：小窍门（仅供娱乐）

有时候我们要做风险评估，计算超出平均值很多倍的事件的概率。即对 $a \gg 1$ ，要计算 $P(u_x > a)$ ， $P(|u_x| > a)$ ， $P(u > a)$ 等。下面我们介绍这种积分的小窍门：一般地，我们考虑积分

$$P = \int_a^\infty x^n e^{-x^2/2} dx, \quad a \gg \sqrt{n}$$

对 $x \gg \sqrt{n}$ ，有

$$\frac{d}{dx} \left(- \left(x + \frac{1}{x} \right)^{n-1} e^{-x^2/2} \right) = x^n e^{-x^2/2} \left(1 + O \left(\left(\frac{\sqrt{n}}{x} \right)^4 \right) \right)$$

忽略掉 $O \left(\left(\frac{\sqrt{n}}{x} \right)^4 \right)$ 并两边积分，即有

$$P \approx \left(- \left(x + \frac{1}{x} \right)^{n-1} e^{-x^2/2} \right) \Big|_a^\infty = \left(a + \frac{1}{a} \right)^{n-1} e^{-a^2/2}$$

尾区间积分总结

$$\int_a^\infty x^n e^{-x^2/2} dx \approx \left(a + \frac{1}{a}\right)^{n-1} e^{-a^2/2}, \quad a \gg \sqrt{n}$$

虽然我们是在 $a \gg \sqrt{n}$ 的情况下推导的，实际上在 n 不大时该近似公式对 $a > 2$ 都是不错的近似。

麦克斯韦分布的计算技能



无量纲速度：去掉讨厌的系数

无穷区间积分：递归公式

小区间积分：当成常数

尾区间积分：小窍门

大区间积分：神奇的近似公式

大区间积分：神奇的近似公式（仅供娱乐）

如果既不是小区间，又不是尾区间的积分问题，我们就不得不祭出最后一招必杀技：对满足标准正态分布的变量 x ，

$$P(|x| < a) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-a}^a e^{-\frac{x^2}{2}} dx \approx \sqrt{1 - e^{-\frac{a^2}{2} \left(\frac{\frac{4}{\pi} + 0.074a^2}{1 + 0.074a^2} \right)}}$$

最后一步只是一个好用的近似公式，在 $a \lesssim 10$ 的范围内都很好用。当 a 很大时我们要用前面介绍的尾区间积分的计算方法。

置信区间和置信度（仅供娱乐）

对满足标准正态分布的变量 x ，易由前面介绍的方法算出

$$P(|x| < 1) = 0.683$$

$$P(|x| < 2) = 0.954$$

$$P(|x| < 3) = 0.997$$

$$P(|x| < 4) = 0.99994$$

$$P(|x| < 5) = 0.9999994$$

在科学研究中，常常使用置信区间和置信度。在论文中常可以看到“68.3% confidence level”，“95.4% confidence level”等术语。粒子物理实验往往要求达到 5σ 精度，就是指可信度99.99994%。

高斯类积分技巧总结

- ▶ 需要记住高斯积分

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

或者记住标准正态分布

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-x^2/2}$$

（其归一化因子隐含了高斯积分的结果）。

- ▶ 如果你选择记住高斯积分，则需要掌握分部积分和交换积分和求导次序这两种常用技巧。如果你选择记住标准正态分布，则需要掌握 $|x|^n$ 的递归算法。
- ▶ 尾区间积分和大区间积分属于“仅供娱乐”内容，如果觉得太难学不会，可在计算时保留积分表达式而不给出数值结果。

麦克斯韦分布应用举例

Maxwell分布例1 (一维Maxwell分布)

教材习题2-8

(1) 由 $\overline{u_x^2} = 1$ 得到 $\overline{v_x^2} = v_c^2$, 即一维的 $v_{\text{rms}} = v_c = \sqrt{\frac{kT}{m}}$

(2) 由 $|\overline{u_x}| = \sqrt{\frac{2}{\pi}}$ 得到一维的 $\bar{v} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} v_c = \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}}$

(3) 显然一维情况 $v_{\text{max}} = 0$

Maxwell分布例2 (二维Maxwell分布)

教材习题2-7

- (1) 由 $\overline{u_x^2} = \overline{u_y^2} = 1$ 得到二维的 $\overline{u^2} = 2$, 即二维的 $u_{\text{rms}} = \sqrt{2}$, 回到普通单位制即 $v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$ 。
- (2) 二维的无量纲速率的概率密度为 $\tilde{F}_M(u) = 2\pi u \left(\frac{1}{2\pi} e^{-u^2/2} \right) = u e^{-u^2/2}$, 所以平均无量纲速率:

$$\bar{u} = \int_0^\infty u^2 e^{-u^2/2} du = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left(\sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty u^2 e^{-u^2/2} du \right)$$

括号内的积分在数学上等于标准正态分布变量 x 的 $|x|^2$ 的平均, 故按递归公式等于 $(2-1)\overline{|x|^0} = 1$ 。所以 $\bar{u} = \sqrt{\pi/2}$, 回到普通单位制, 即

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{\pi kT}{2m}}$$

- (3) 对 $\tilde{F}_M(u)$ 求导并令其为零, 得到 $u_{\text{max}} = 1$ 。回到普通单位制 $v_{\text{max}} = \sqrt{\frac{kT}{m}}$

Maxwell分布例3 (速度的函数的平均值)

教材习题2-3

先用无量纲速率进行计算:

$$\begin{aligned}
 \overline{\left(\frac{1}{u}\right)} &= \int_0^\infty \frac{1}{u} \tilde{F}_M(u) du \\
 &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \frac{1}{u} u^2 e^{-u^2/2} du \\
 &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty u e^{-u^2/2} du
 \end{aligned}$$

这在数学上等于标准正态分布变量 x 的 $|x|$ 的平均, 故等于 $\sqrt{\frac{2}{\pi}}$ 。再换回到普通单位制:

$$\overline{\left(\frac{1}{v}\right)} = \sqrt{\frac{2m}{\pi kT}}$$

又由 $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ 可以得到 $\overline{\left(\frac{1}{v}\right)} > \frac{1}{\bar{v}}$ 。

当然, 我们至少有四种方法可以证明这个不等式是普遍成立的。

Maxwell分布例4 (小区间求概率的近似方法)

教材习题2-2

设 u_{\max} 使 $\tilde{F}_M(u)$ 最大, 由 $\frac{d\tilde{F}_M(u)}{du}\big|_{u=u_{\max}} = 0$ 解出 $u_{\max} = \sqrt{2}$ 。回到普通单位
制 $v_{\max} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$

(1) 由于速度变化范围小, 可以近似认为概率密度在该范围内不变, 计算出概率为

$$\tilde{F}_M(u)\delta u\big|_{u=\sqrt{2}} = (0.02u)\tilde{F}_M(u)\big|_{u=\sqrt{2}} = 0.02\sqrt{\frac{2}{\pi}}u^3e^{-u^2/2}\bigg|_{u=\sqrt{2}} = 0.0166$$

(2)

$$\tilde{f}_{1D}(u_x)\delta u_x\big|_{u_x=\sqrt{2}} = (0.02u_x)\tilde{f}_{1D}(u_x)\big|_{u_x=\sqrt{2}} = \frac{0.02}{\sqrt{2\pi}}u_xe^{-u_x^2/2}\bigg|_{u_x=\sqrt{2}} = 0.00415$$

(3) 由于三个速度分量的分布互相独立, 故概率为 $(0.00415)^3 = 7.15 \times 10^{-8}$ 。

Maxwell分布例5 (尾区间积分, 仅供娱乐)

教材习题2-15

$v > 10v_{\max}$ 等价于 $u > 10u_{\max} = 10\sqrt{2}$, 所以概率为

$$\begin{aligned} P &= \int_{10\sqrt{2}}^{\infty} \tilde{F}_M(u) du \\ &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_{10\sqrt{2}}^{\infty} u^2 e^{-u^2/2} du \\ &\approx \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(10\sqrt{2} + \frac{1}{10\sqrt{2}} \right) e^{-(10\sqrt{2})^2/2} \\ &= 4.219 \times 10^{-43} \end{aligned}$$

(计算机给出的精确数值解为 4.206×10^{-43} , 尾积分近似方法的相对误差仅为千分之三)

Maxwell分布例6 (大区间积分, 仅供娱乐)

教材习题 2-14

条件 $v > v_{\max}$ 等同于 $u > \sqrt{2}$ 。其概率为

$$\begin{aligned}
 \int_{\sqrt{2}}^{\infty} \tilde{F}_M(u) du &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_{\sqrt{2}}^{\infty} u^2 e^{-\frac{u^2}{2}} du \\
 &= -\sqrt{\frac{2}{\pi}} u e^{-\frac{u^2}{2}} \Big|_{\sqrt{2}}^{\infty} + \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_{\sqrt{2}}^{\infty} e^{-\frac{u^2}{2}} du \\
 &= \frac{2}{e\sqrt{\pi}} + 1 - \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \int_{-\sqrt{2}}^{\sqrt{2}} e^{-\frac{u^2}{2}} du \\
 &\approx \frac{2}{e\sqrt{\pi}} + 1 - \sqrt{1 - e^{-\left(\frac{\frac{4}{\pi} + 0.148}{1 + 0.148}\right)}} \\
 &= 0.572
 \end{aligned}$$

同样的方法可以求出 $v > 2v_{\max}$ 的概率为 0.046。

用尾积分的方法求解则分别得到0.62以及0.047, 可见当对结果精度要求不高时, 尾积分近似甚至可以适用于 $a \sim 1$ 的情形。

Maxwell分布例7 (大区间积分和迭代法, 仅供娱乐)

教材思考题2-10

设 $v_0 = u_0 \sqrt{\frac{kT}{m}}$, 则用和上例同样的方法可以算出

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} &= \int_0^{u_0} \tilde{F}_M(u) du \\ &\approx -\sqrt{\frac{2}{\pi}} u_0 e^{-u_0^2/2} + \sqrt{1 - e^{-\frac{u_0^2}{2} \left(\frac{\frac{4}{\pi} + 0.074 u_0^2}{1 + 0.074 u_0^2} \right)}} \\ &\equiv G(u_0) \end{aligned}$$

把 $u_0 = 1$ 作为零级近似, 迭代计算出

$$\text{一级近似 } u_0 = 1 + \frac{0.5 - G(1)}{\tilde{F}_M(1)} = 1.623$$

$$\text{二级近似 } u_0 = 1.623 + \frac{0.5 - G(1.623)}{\tilde{F}_M(1.623)} = 1.537$$

$$\text{三级近似 } u_0 = 1.537 + \frac{0.5 - G(1.537)}{\tilde{F}_M(1.537)} = 1.538$$

$$\text{从而 } v_0 = 1.538 \sqrt{\frac{kT}{m}}$$

显然, v_0 和方均根速率 $1.73 \sqrt{\frac{kT}{m}}$, 平均速率 $1.60 \sqrt{\frac{kT}{m}}$, 泻流速率 $0.40 \sqrt{\frac{kT}{m}}$ 都不相同。

Maxwell分布例8 (泻流法提纯)

教材习题2-5

因泻流分子数正比于 $\overline{nv_x^+} \propto \frac{n}{\sqrt{m}}$ 每次泻流之后 U^{235} 和 U^{238} 分子数密度之比提高了

$$\sqrt{\frac{m_{U^{238}F_6}}{m_{U^{235}F_6}}} = \sqrt{\frac{238 + 19 \times 6}{235 + 19 \times 6}} = 1.0042888$$

倍。所以需要提纯

$$n = \frac{\ln \frac{\frac{0.99}{0.01}}{\frac{0.007}{0.993}}}{\ln 1.0042888} = 2232$$

次

Maxwell分布例9 (绝热箱泻流, 难度稍大的内容)

很大的真空室内有一容积为 $V = 1 \text{ m}^3$ 的绝热容器, 内装有热平衡的单原子理想气体。在容器壁上开一个面积为 $S = 10^{-6} \text{ m}^2$ 的小孔, 经过 $\Delta t = 10 \text{ s}$ 后把小孔堵上, 发现容器内气体压强降低了 0.1% 。因漏气的过程缓慢, 可近似认为整个过程中容器内气体一直处于热平衡。试估算容器内气体的平均速率。

理想气体内能为 $\nu C_V^{\text{mol}} T = \frac{C_V^{\text{mol}}}{R} pV$, 故压强的降低百分比即内能的降低百分比。内能降低百分比可以用单原子理想气体的泻流速率进行计算:

$$\frac{1}{3} \bar{v} \frac{S \Delta t}{V} = 10^{-3}$$

从而解出 $\bar{v} = 300 \text{ m/s}$ 。

思考题 (难度稍大的内容)



很大的真空室内有一装有温度为 300 K 的单原子理想气体的绝热容器，现在容器上打一个很小的孔，经过一小时容器内气体温度变为 270 K 。问：再经过一小时容器内气体的温度为多少？

思考题 (难度稍大的内容)



很大的真空室内有体积为 1 m^3 的绝热容器，容器内装有分子平均速率为 400 m/s 的热平衡单原子理想气体，现在容器上打一个面积为 10^{-6} m^2 的孔，问：经过一小时容器内气体分子平均速率变为多少？

能均分定理

每个独立的二次型能量项都对分子平均能量有 $\frac{1}{2}kT$ 的贡献。（推广：一般地， n 次型能量对分子平均动能有 $\frac{1}{n}kT$ 的贡献。）

阅读教材时注意各种概念：

- ▶ 自由度：描述物体状态需要的独立变量数。 n -原子的分子，如果没有自由度被冻结，则有 $3n$ 个自由度。理想刚体则有6个宏观自由度。
- ▶ 能均分定理是按二次型能量项数来计算的，不是按自由度（注意教材中有含混不清的地方）。每个平动和转动自由度都对应一个二次型能量项，每个振动自由度则对应2个二次型能量项。
- ▶ 大多数晶体分子在室温下有3个振动自由度，摩尔定体热容约为 $3R$ 。当化学键比较强时，固体某些振动自由度也可能被冻结，例如金刚石的摩尔定体热容远小于 $3R$ 。
- ▶ 单原子气体有3个平动自由度，摩尔定体热容约为 $\frac{3}{2}R$ 。双原子气体的转动自由度在几 K 或者几十 K 下被激发，而振动自由度要到几千 K 才被激发，故摩尔定体热容从 $\frac{3}{2}RT$ （低温）逐步变化到 $\frac{5}{2}R$ （室温）再逐步变化到 $\frac{7}{2}R$ （高温）。

能均分定理例1

教材习题2-24

温度 $T = 273.15 \text{ K}$ 。

如果认为灰尘的自由度为2（仅在水面运动），则方均根速率为

$$\sqrt{\frac{2kT}{m}} = 2.7 \times 10^{-5} \text{ m/s}$$

能均分定理例2

教材习题2-24

温度 $T = 300.15 \text{ K}$ 。

浮游微粒的自由度为3，则方均根速率为

$$\sqrt{\frac{3kT}{m}} = 3.5 \times 10^{-4} \text{ m/s}$$

练习

教材思考题2-21到2-28

麦克斯韦-玻尔兹曼分布

应用麦克斯韦玻尔兹曼分布时，难点在于计算势能，这往往涉及到其他物理学分支的知识（🤔祝福力学没有学好的同学）

MB分布例1: 压强随高度变化

教材习题2-18

分子数密度正比于 $e^{-\frac{mgh}{kT}}$ ，又由理想气体状态方程，压强正比于分子数密度。故

$$e^{-\frac{mgh}{kT}} = \frac{0.8 \text{ atm}}{1 \text{ atm}} = 0.8$$

空气分子平均质量

$$m = \frac{29 \text{ g}}{6.02 \times 10^{23}} = 4.82 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

即

$$h = -\frac{kT \ln 0.8}{mg} = 1.96 \times 10^3 \text{ m}$$

MB分布例2: 离心力和压强

半径为1 m, 温度为300 K的圆柱形恒温容器里装有氮气。容器绕中心轴以每秒10圈的速度旋转, 求中心轴附近氮气压强和容器壁附近氮气压强之比。

分子数密度正比于 $e^{-\frac{mr^2\omega^2}{2kT}}$, 又由理想气体状态方程, 压强正比于分子数密度。故中心轴和半径 r 处的压强比为

$$e^{-\frac{mr^2\omega^2}{2kT}} = e^{-\frac{28 \times 1.66 \times 10^{-27} \times 1^2 \times (20\pi)^2}{2 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 300}} = 0.978$$

思考题



我们讨论气体压强随高度变化时为什么没有考虑地球自转造成的离心力势？进一步考虑：如果是同步卫星中的气体呢？

思考题



如果把金属放入匀强电场中，金属中的电子会形成一个指数型的密度分布吗？

气体的定压比热容

证明理想气体的摩尔定压比热容 C_p^{mol} 和摩尔定体比热容 C_V^{mol} 相差 R

气体的内能 $U(T)$ 满足

$$\frac{dU}{dT} = \nu C_V^{\text{mol}}$$

在固定压强时, 当气体温度变化 dT , 体积变化 $dV = \frac{\nu R dT}{p}$ 故对气体做功为

$$-pdV = -\nu R dT$$

设气体吸收热量 dQ , 则由能量守恒, 有

$$dQ - pdV = dU$$

(我们以后会叫它热力学第一定律), 即

$$dQ = dU + pdV = \nu C_V^{\text{mol}} dT + \nu R dT$$

所以

$$C_p^{\text{mol}} = \frac{1}{\nu} \frac{dQ}{dT} = C_V^{\text{mol}} + R$$

第六周习题(序号接第五周)

- 16 某300 K的恒温容器内1 mol的氦气压强为0.20000 atm。把氦气抽掉0.2 mol，压强变为0.1584 atm。再把氦气抽掉0.2 mol，压强变为0.1176 atm。试估算容器体积。
- 17 教材习题2-6
- 18 对服从麦克斯韦分布的气体，记分子速率为 v 。计算

$$\frac{\overline{v^4}}{\overline{v^3} \overline{v}}$$