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

▶ 原子质量的数量级是多少?

▶ 室内气体分子的平均速率的数量级是多少?

▶ 固体分子间平均距离的数量级是多少?

▶ 气体分子间平均距离的数量级是多少?

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) $\mathcal{E}(0^{\circ}) = \mathcal{E}(0^{\circ}C) = 0 \,\mathrm{mV}$, $\mathcal{E}(100^{\circ}) = \mathcal{E}(100^{\circ}C) = 20 \,\mathrm{mV}$

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

图略

- (3) t = -100°C时, $t^* = -22 \,\mathrm{mV} \times 5^\circ / \,\mathrm{mV} = -110^\circ$,其余类似,略。
- (4) t*和t除了在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 $t^* = \left[\ln \frac{T}{273.16 \, \mathrm{K}} + 273.16\right]^\circ$
- (2) 冰点 $T = 273.15\,\mathrm{K}$, $t^* = \left[\ln\frac{273.15}{273.16} + 273.16\right]^\circ = 273.159963^\circ$; 沸点 $T = 373.15\,\mathrm{K}$, $t^* = \left[\ln\frac{373.15}{273.16} + 273.16\right]^\circ = 273.471923^\circ$ 。
- (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:

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

$$(\rho_2, T_2) = (293.4 \,\mathrm{mmHg}, \frac{293.4}{200} \times 273.16 \,\mathrm{K}) = (293.4 \,\mathrm{mmHg}, 400.726 \,\mathrm{K})$$

$$(\rho_3, T_3) = (146.68 \,\mathrm{mmHg}, \frac{146.68}{100} \times 273.16 \,\mathrm{K}) = (146.68 \,\mathrm{mmHg}, 400.671 \,\mathrm{K})$$

求平均,并每个数据点减去平均;

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

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

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

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

设拟合直线为T = ap + b,则

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

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 $p\to 0$ 而趋向于一个常数 $\frac{V}{\nu R}$ 。 由数据点 $(p_1,T_1/p_1)=(0.400~{\rm atm},682.875~{\rm K/~atm})$ $(p_2,T_2/p_2)=(0.546~{\rm atm},683.425~{\rm K/~atm})$ 拟合直线为

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

- (1) p = 0.100 atm \forall , $T = 0.100 \times (3.767 \times 0.1 + 681.368) \text{ K} = 68.17 \text{ K}$
- (2) T = 444.60°C = 717.75 K,可以先忽略3.767 $\frac{p}{\text{atm}}$ 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

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

(1) p = 0.100 atm \forall

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

(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:

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

 $(虽然我们明知这当<math>p \to 0$ 时误差较大)

- (1) p = 0.100 atm \forall , T = 67.67 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 $h = 14.24742 \, \mathrm{cm}$ 。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:

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

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

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

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

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

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

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

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

标准状态下的空气密度

$$ho = rac{28.9\,\mathrm{g}}{22.4\mathrm{L}} = 1.29\,\mathrm{kg/\,m^3}$$

当然,阿伏伽德罗定律只是理想气体状态方程在 $T=273.15~\mathrm{K}$, $p=1~\mathrm{atm}$ 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

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

混合气体压强为

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

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

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

缓慢状态变化做功= $-\int pdV$

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:

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

范德瓦尔斯方程

教材习题1-20

CO2的分子量为44,故摩尔数为

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

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

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

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>平均速率

教材思考题2-9

$$0 \leq \overline{(\upsilon - \overline{\upsilon})^2}$$

$$= \overline{\upsilon^2} + \overline{\upsilon}^2 - 2\overline{\upsilon}\overline{\upsilon}$$

$$= \overline{\upsilon^2} + \overline{\upsilon}^2 - 2\overline{\upsilon}^2$$

$$= \overline{\upsilon^2} - \overline{\upsilon}^2$$

从而有

$$\overline{\upsilon^2} \geq \overline{\upsilon}^2$$

两边开平方即有

$$v_{\rm rms} \geq \overline{v}$$

方均根速率≥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

$$\overline{f(v)} \le f(\overline{v})$$

即

$$-\overline{\upsilon^2} \leq -\overline{\upsilon}^2$$

即

$$\overline{\upsilon^2} \geq \overline{\upsilon}^2$$

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

$$v_{\rm rms} \geq \overline{v}$$

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:

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

方均根速率≥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 ($i=1,2,\ldots,N$)。对任何 $1 \leq i,j \leq N$,显然有

$$(\upsilon_i-\upsilon_j)^2>0$$

上式展开

$$\upsilon_i^2 + \upsilon_j^2 - 2\upsilon_i\upsilon_j \ge 0$$

上式对i,j求和,即

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

或者写成

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

即

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

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 $(v_i^p - v_i^p)(v_i^q - v_i^q) \ge 0$, 试证明

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

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

$$\overline{\upsilon^{p+q}} \leq \overline{\upsilon^p}\,\overline{\upsilon^q}$$

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

$$\overline{\upsilon^{p+q+m}}\ \overline{\upsilon^m} \ge \overline{\upsilon^{p+m}}\ \overline{\upsilon^{q+m}}$$

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

$$\overline{\upsilon^{p+q+m}}\ \overline{\upsilon^m} \le \overline{\upsilon^{p+m}}\ \overline{\upsilon^{q+m}}$$

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

$$\overline{\upsilon^{p_1+p_2+\ldots+p_n}} \geq \overline{\upsilon^{p_1}} \ \overline{\upsilon^{p_2}} \ \ldots \ \overline{\upsilon^{p_n}}$$

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

$$\overline{v^{p_1+p_2+\ldots+p_n+m}} \left(\overline{v^m}\right)^{n-1} > \overline{v^{p_1+m}} \, \overline{v^{p_2+m}} \, \ldots \, \overline{v^{p_n+m}}$$

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

- 1 $v_{\rm x} > v_{\rm y}$
- 2 $v_x > 0 \pm v_y > 0 \pm v_z > 0$
- $|v_x| > \frac{1}{2}v$
- 1 由对称性, $P(v_x > v_y) = P(v_x < v_y) = \frac{1}{2}$
- 2 由对称性, $P(v_x > 0) = P(v_y > 0) = P(v_z > 0) = \frac{1}{2}$, ∇v_x , v_y , v_z 的分布互不 相关,故联立事件 $P(v_x > 0, v_y > 0, v_z > 0) = \left(\frac{1}{2}\right)^3 = \frac{1}{6}$
- 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 $|U|_{v_x}| > \frac{1}{2}v$ 的概率即 $|\cos \theta| > \frac{1}{2}$ 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 $v^2 dv \sin \theta d\theta d\varphi$, $v_z = v \cos \theta$

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

$$= \pi \int_0^\infty v^2 dv v g(v)$$

$$= \frac{1}{4} \int_0^\infty v (4\pi v^2 g(v) dv)$$

$$= \frac{1}{4} \bar{v}$$

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 。
 - ▶ 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¾√。
 - ▶ 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,

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

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

$$v_{arepsilon, \mathrm{leak}} = rac{\overline{v^3}}{4\overline{v^2}} = rac{1}{3}\overline{v}$$

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 $\bar{v} = c$.结论显然。 Temperature Gas EOS General Distribution Maxwell Distribution MB Distribution Heat Capacity

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 $\tilde{f}_{\rm M}(u_x, u_y, u_z)$
- ▶ 以 $u = |\mathbf{u}|$ 为变量的概率密度 $\tilde{F}_M(u)$ ($u \ge 0$)

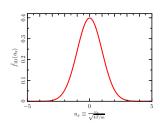
无量纲速度的概率密度(续)

因为是一一映射, 换算概率密度就比较容易。由

$$\tilde{f}_{\mathrm{1D}}(u_{\mathsf{x}})|du_{\mathsf{x}}| = f_{\mathrm{1D}}(v_{\mathsf{x}})|dv_{\mathsf{x}}|$$

得到

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



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

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

Temperature Gas EOS General Distribution Maxwell Distribution MB Distribution Heat Capacity

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

$$\overline{|x|^0} = 1$$

$$\overline{|x|} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} e^{-x^2/2} \Big|_0^{\infty} = \sqrt{\frac{2}{\pi}}$$

对n > 1,则可分部积分得到

$$\overline{|x|^n} = -\sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty x^{n-1} d\left(e^{-x^2/2}\right)$$

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

$$= (n-1) \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty x^{n-2} e^{-x^2/2} dx$$

$$= (n-1) \overline{|x|^{n-2}}$$

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:

$$\overline{|x|^0} = 1$$

$$\overline{|x|} = \sqrt{\frac{2}{\pi}}$$

$$\overline{|x|^n} = (n-1)\overline{|x|^{n-2}}, \quad n \ge 2$$

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[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 亚附近±1%之内的概率为

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

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 $a \lesssim 5$ 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5 σ 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的递归计算法。
- ▶ 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 $v_{\rm rms} = v_c = \sqrt{\frac{kT}{m}}$

(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 $u_{\rm rms} = \sqrt{2}$,回到普通单位制即 $v_{\rm rms} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$ 。
- (2) 二维的无量纲速率的概率密度为 $\tilde{F}_M(u) = 2\pi u \left(\frac{1}{2\pi}e^{-u^2/2}\right) = ue^{-u^2/2}$,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 $u_{\mathsf{max}}=1$ 。 回到普通单位制 $v_{\mathsf{max}}=\sqrt{\frac{kT}{m}}$

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:

$$\left(\frac{1}{u}\right) = \int_0^\infty \frac{1}{u} \tilde{F}_M(u) du$$

$$= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \frac{1}{u} u^2 e^{-u^2/2} du$$

$$= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty u e^{-u^2/2} du$$

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 $\frac{d\tilde{F}_M(u)}{du}|_{u=u_{\max}}=0$ 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

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

(2)

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

(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

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

$$P = \int_{10\sqrt{2}}^{\infty} \tilde{F}_{M}(u) du$$

$$= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_{10\sqrt{2}}^{\infty} u^{2} e^{-u^{2}/2} du$$

$$\approx \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(10\sqrt{2} + \frac{1}{10\sqrt{2}} \right) e^{-(10\sqrt{2})^{2}/2}$$

$$= 4.219 \times 10^{-43}$$

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

$$\int_{\sqrt{2}}^{\infty} \tilde{F}_{M}(u) du = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_{\sqrt{2}}^{\infty} u^{2} e^{-\frac{u^{2}}{2}} du$$

$$= -\sqrt{\frac{2}{\pi}} u e^{-\frac{u^{2}}{2}} \Big|_{\sqrt{2}}^{\infty} + \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_{\sqrt{2}}^{\infty} e^{-\frac{u^{2}}{2}} du$$

$$= \frac{2}{e\sqrt{\pi}} + 1 - \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \int_{-\sqrt{2}}^{\sqrt{2}} e^{-\frac{u^{2}}{2}} du$$

$$\approx \frac{2}{e\sqrt{\pi}} + 1 - \sqrt{1 - e^{-\left(\frac{\frac{4}{\pi} + 0.148}{1 + 0.148}\right)}}$$

$$= 0.572$$

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~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

$$\frac{1}{2} = \int_{0}^{u_0} \tilde{F}_M(u) du$$

$$\approx -\sqrt{\frac{2}{\pi}} u_0 e^{-u_0^2/2} + \sqrt{1 - e^{-\frac{u_0^2}{2} \left(\frac{\frac{4}{\pi} + 0.074 u_0^2}{1 + 0.074 u_0^2}\right)}}$$

$$\equiv G(u_0)$$

把
$$u_0=1$$
作为零级近似,迭代计算出
一级近似 $u_0=1+\frac{0.5-G(1)}{\tilde{F}_M(1)}=1.623$
二级近似 $u_0=1.623+\frac{0.5-G(1.623)}{\tilde{F}_M(1.623)}=1.537$
三级近似 $u_0=1.537+\frac{0.5-G(1.537)}{\tilde{F}_M(1.537)}=1.538$
从而 $v_0=1.538\sqrt{\frac{kT}{m}}$

显然, υ_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 $n\overline{v_x^+}\propto \frac{n}{\sqrt{m}}$ 每次泻流之后 U^{235} 和 U^{238} 分子数密度之比提高了

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

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 $V=1\,\mathrm{m}^3$ 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 $S=10^{-6}\,\mathrm{m}^2$ 的小孔,经过 $\Delta t=10\,\mathrm{s}$ 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 $\nu C_V^{\mathrm{mol}} T = \frac{C_V^{\mathrm{mol}}}{R} \rho V$,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能速率进行计算:

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

从而解出 $\overline{v} = 300 \,\mathrm{m/s}$ 。

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 $1\,\mathrm{m}^3$ 的绝热容器,容器内装有分子平均速率为 $400\,\mathrm{m}/\mathrm{s}$ 的热平衡单原子理想气体,现在容器上打一个面积为 $10^{-6}\,\mathrm{m}^2$ 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,独立n次型能量对分子平均能量有 $\frac{1}{n}kT$ 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。
- 能均分定理是按独立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独立二次型能量项,每个振动自由度则对应2个独立二次型能量项。
- 能均分定理里的"独立二次型能量项"指的是动量或者坐标的一个分量的二次型。其关键是微观态(相空间小块)对这个分量而言是均匀分布的。所以,虽然 p² 看起来虽然也是二次型,但必须把它分解为 p² 2m + p² 2m + p² 2m 才能得到正确的分子平均动能。
- 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,摩尔定体热容约为毫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,故摩尔定体热容从毫RT(低温)逐步变化到雲R(室温)再逐步变化到雲R(高温)。

能均分定理例1

教材习题2-24

温度 $T=273.15\,\mathrm{K}_{\odot}$ 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

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

能均分定理例2

教材习题2-24

温度 $T=300.15\,\mathrm{K}$ 。 浮游微粒的的自由度为3,则方均根速率为

$$\sqrt{\frac{3kT}{m}}=3.5\times10^{-4}\,\mathrm{m/\,s}$$

能均分定理例3

取地面为重力势能的零点,把大气理想化为恒温且无限厚的气体。求大气分子的平均重力势能。

因为重力势能 $E_{\text{grav}} = mgz$ 是一次型能量,所以按推广的能均分定理,其分子平均值为kT。

当然,如果你不大放心,可以直接计算:

$$\overline{E_{\text{grav}}} = \frac{\int_0^\infty e^{-\frac{mgz}{kT}} mgz dz}{\int_0^\infty e^{-\frac{mgz}{kT}} dz} = kT$$

思考题 (难度稍大)



极端相对论气体的粒子平均能量可以用能均分定理来计算吗?

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

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

空气分子平均质量

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

即

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

MB分布例2: 离心力和压强

半径为1m,温度为300K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 $e^{\frac{m^2\omega^2}{2kT}}$,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

$$e^{-\frac{mr^2\omega^2}{2kT}} = e^{-\frac{28\times1.66\times10^{-27}\times1^2\times(20\pi)^2}{2\times1.38\times10^{-23}\times300}} = 0.978$$

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 $C_p^{ ext{mol}}$ 和摩尔定体比热容 $C_V^{ ext{mol}}$ 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 $dV = \frac{\nu R dT}{\rho}$ 故对气体做功为

$$-pdV = -\nu RdT$$

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

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

所以

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

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

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