

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

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(另一种证明方法)

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:

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

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)，在球坐标里计算泻流速率，体积元为 $v^2 dv \sin \theta d\theta d\varphi$, $v_z = v \cos \theta$

$$\begin{aligned}\overline{v_z^+} &= \int_0^\infty v^2 dv \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi (v \cos \theta) g(v) \\ &= \pi \int_0^\infty v^2 dv v g(v) \\ &= \frac{1}{4} \bar{v}\end{aligned}$$

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：化为0和1

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 $\tilde{F}_M(u)$ ($u \geq 0$)

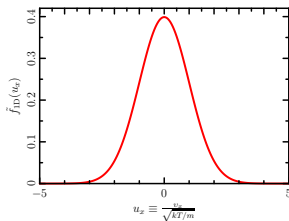
无量纲速度的概率密度(续)

因为是一一映射，换算概率密度就比较容易。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：化为0和1

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：化为0和1

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：化为0和1

总结起来就是，对服从正态分布的变量 x ，其绝对值的 n 次平均

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

可以由下列递归关系求出：

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

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

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

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：化为0和1

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：化为0和1

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

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

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

忽略掉 $O \left(\left(\frac{n}{x^2} \right)^2 \right)$ 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：化为0和1

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

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

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%。

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 $\overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} = 2v_c^2$, 即二维的 $v_{\text{rms}} = \sqrt{2}v_c = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$
- (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:

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

括号内的积分可以看成标准正态分布变量的平方平均。故按递归公式等于1。所以 $\bar{u} = \sqrt{\pi/2}$, 即

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

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

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:

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

上式可以看成标准正态分布变量 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 $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$,

$$\overline{\left(\frac{1}{v}\right)} = \frac{4}{\pi} \frac{1}{\bar{v}} > \frac{1}{\bar{v}}$$

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 $u_{\max} = \sqrt{2}$, 故 $v_{\max} = \sqrt{2}v_c = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$

(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

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

(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 (尾积分)

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 (大区间求概率)

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 (大区间求概率, 迭代法求解)

教材思考题2-10

设 $v_0 = u_0 v_c$, 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。

方均根速率例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

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

方均根速率例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

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

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

压强随高度变化

教材习题2-18

由“万能法则”（或按2, 3班的叫法：玻尔兹曼分布），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

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

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 对温度为 T ，分子质量为 m 的理想气体，计算分子的速率平方倒数的平均

$$\overline{\left(\frac{1}{v^2}\right)}.$$

它和 $\frac{1}{\bar{v}^2}$ 比较哪个大？这两者的大小关系对任意非平衡速度分布成立吗？

- 18 在温度为300 K，压强 $p = 1$ atm的氧气中放一个纳米音乐盒。音乐盒有个表面积为 10^{-4} mm²的探头。当有速率超过2792 m/s的氧气分子撞击探头表面时将触动音乐盒开关。问：音乐盒开关平均多久被触发一次？