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

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

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

图略

(3) $t = -100°\mathrm{C}$时， $t^* = -22\,\mathrm{mV} \times 5°/\,\mathrm{mV} = -110°$，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$t^* = [\ln(T/\mathrm{K}) + c]^\circ$ (c为常数)。由$T = 273.16\,\mathrm{K}$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$T = 273.16 \times e^{-273.16}\,\mathrm{K}$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：

$$
\begin{aligned}
(p_1,T_1) &= (734\,\mathrm{mmHg}, \frac{734}{500}\times 273.16\,\mathrm{K}) = (734\,\mathrm{mmHg}, 400.999\,\mathrm{K}) \\
(p_2,T_2) &= (293.4\,\mathrm{mmHg}, \frac{293.4}{200}\times 273.16\,\mathrm{K}) = (293.4\,\mathrm{mmHg}, 400.726\,\mathrm{K}) \\
(p_3,T_3) &= (146.68\,\mathrm{mmHg}, \frac{146.68}{100}\times 273.16\,\mathrm{K}) = (146.68\,\mathrm{mmHg}, 400.671\,\mathrm{K})
\end{aligned}
$$

求平均，并每个数据点减去平均：

$$
\begin{aligned}
(\bar{p},\bar{T}) &= \left(\frac{p_1+p_2+p_3}{3}, \frac{T_1+T_2+T_3}{3}\right) = (391.36\,\mathrm{mmHg}, 400.799\,\mathrm{K}) \\
(\Delta p_1,\Delta T_1) &= (p_1-\bar{p}, T_1-\bar{T}) = (342.64\,\mathrm{mmHg}, 0.200\,\mathrm{K}), \\
(\Delta p_2,\Delta T_2) &= (p_2-\bar{p}, T_2-\bar{T}) = (-97.96\,\mathrm{mmHg}, -0.073\,\mathrm{K}), \\
(\Delta p_3,\Delta T_3) &= (p_3-\bar{p}, T_3-\bar{T}) = (-244.68\,\mathrm{mmHg}, -0.128\,\mathrm{K})
\end{aligned}
$$

设拟合直线为$T=ap+b$，则

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

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
$(p_1, T_1/p_1) = (0.400\,\mathrm{atm}, 682.875\,\mathrm{K/\,atm})$
$(p_2, T_2/p_2) = (0.546\,\mathrm{atm}, 683.425\,\mathrm{K/\,atm})$
拟合直线为

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

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

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

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

然后再迭代计算更精确的解:

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

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：

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

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

拟合直线为

$$\frac{p}{T} = \left[-8.082\times10^{-6}\,\frac{p}{\mathrm{atm}} + 0.00146763\right]\,\mathrm{atm/\,K}$$

(1) $p = 0.100\,\mathrm{atm}$时，

$$T = \frac{0.1}{-8.082\times10^{-6}\times0.1 + 0.00146763} = 68.17\,\mathrm{K}$$

(2) $T = 444.60^\circ\mathrm{C} = 717.75\,\mathrm{K}$，可以先忽略$-8.082\times10^{-6}\,\frac{p}{\mathrm{atm}}$这项修正项，估算出

$$p \approx 0.00146763\times717.75\,\mathrm{atm} = 1.053\,\mathrm{atm}$$

然后再迭代计算更精确的解：

$$p = 717.75\times(-8.082\times10^{-6}\times1.053 + 0.00146763)\,\mathrm{atm} = 1.047\,\mathrm{atm}$$

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：

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

(虽然我们明知这当$p \to 0$时误差较大)

(1) $p = 0.100\,\mathrm{atm}$时，$T = 67.67\,\mathrm{K}$
(2) $T = 444.60°\mathrm{C} = 717.75\,\mathrm{K}$，$p = 1.049\,\mathrm{atm}$

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

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

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$275 - \frac{h}{\mathrm{cm}} \approx 275$得到零级近似$h \approx (20 - 1500/275)\,\mathrm{cm} = 14.55\,\mathrm{cm}$，然后迭代:
一级近似$h \approx \left(20 - \frac{1500}{275-14.55}\right)\,\mathrm{cm} = 14.241\,\mathrm{cm}$
二级近似$h \approx \left(20 - \frac{1500}{275-14.241}\right)\,\mathrm{cm} = 14.2476\,\mathrm{cm}$
三级近似$h \approx \left(20 - \frac{1500}{275-14.2476}\right)\,\mathrm{cm} = 14.24742\,\mathrm{cm}$
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

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

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

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

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$p_0 = 767.5\,\mathrm{mmHg} - 17.5\,\mathrm{mmHg} = 750\,\mathrm{mmHg}$， 体积$V_0 = 150\,\mathrm{cm}^3$，温度$T_0 = 293.15\,\mathrm{K}$。 在$0°\mathrm{C}$干燥时，压强$p_1 = 767.5\,\mathrm{mmHg}$，温度$T_1 = 273.15\,\mathrm{K}$。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：

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

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

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

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

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

一般性分布的例子

方均根速率≥平均速率

教材思考题2-9

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

从而有

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

两边开平方即有

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

下面再介绍两种“超纲”的解法，如果觉得学习难度太大可以暂时跳过。

方均根速率≥平均速率(第二种证明方法及推广)

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

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

即

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

即

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

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

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

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:

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

方均根速率≥平均速率 （第三种证明方法及推广）

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$1\le i,j\le N$，显然有

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

上式展开

$$v_i^2+v_j^2-2v_iv_j\ge 0$$

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

$$2N^2\overline{v^2}-2\left(N\overline{v}\right)^2\ge 0$$

即

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

两边开平方即得证。

思考题

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

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

2 对异号的p, q，显然有$(\upsilon_i^p - \upsilon_j^p)(\upsilon_i^q - \upsilon_j^q) \leq 0$，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$\upsilon_i^m \upsilon_j^m (\upsilon_i^p - \upsilon_j^p)(\upsilon_i^q - \upsilon_j^q) \geq 0$，试证明

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

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

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

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

$$\overline{\upsilon^{p_1+p_2+\ldots+p_n+m}}\ \left(\overline{\upsilon^m}\right)^{n-1} \geq \overline{\upsilon^{p_1+m}}\ \overline{\upsilon^{p_2+m}} \ldots \overline{\upsilon^{p_n+m}}$$

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$4\pi v^2 g(v)$。
在球坐标里计算泻流速率，体积元为$v^2 dv \sin\theta d\theta d\varphi$，$v_z = v\cos\theta$

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

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：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$\upsilon_c = \sqrt{\frac{kT}{m}}$，并对理想气体分子定义无量纲速度$\mathbf{u} \equiv \frac{\mathbf{v}}{\upsilon_c}$。

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

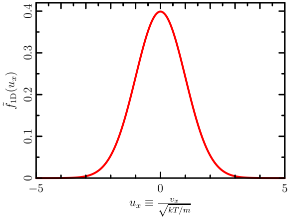
无量纲速度的概率密度(续)

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：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

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

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，麦克斯韦分布的平均速率可以写成（先用无量纲速率来计算）

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

这在数学上等价于标准正态分布变量x的绝对值三次平均$\overline{|x|^3}$，故等于$(3-1)\overline{|x|} = \sqrt{\frac{8}{\pi}}$。再回到普通单位制，即有

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

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±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

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

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

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

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

$$\begin{aligned}
P(|x|<1) &= 0.683 \\
P(|x|<2) &= 0.954 \\
P(|x|<3) &= 0.997 \\
P(|x|<4) &= 0.99994 \\
P(|x|<5) &= 0.9999994
\end{aligned}$$

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$\overline{|x|^n}$的递归计算法。
- 尾区间积分和大区间积分属于"超纲"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$v_{\rm max} = 0$

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$u_{\max} = 1$。 回到普通单位制$v_{\max} = \sqrt{\frac{kT}{m}}$

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：

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

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

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

(2)

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

(3) 由于三个速度分量的分布互相独立，故概率为$(0.00415)^3=7.15\times10^{-8}$.

Maxwell分布例5 （尾积分）

教材习题2-15

$\upsilon > 10\upsilon_{\max}$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$v > v_{\rm max}$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$v > 2v_{\rm max}$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$v_0 = u_0\sqrt{\frac{kT}{m}}$，则用和上例同样的方法可以算出

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

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，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$T = 273.15\,\mathrm{K}$。
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

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

方均根速率例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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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 对温度为T，分子质量为m的热平衡理想气体

(1) 分别计算分子速率四次方的平均$\overline{v^4}$和速率三次方的平均$\overline{v^3}$。

(2) 证明两者之比不小于分子平均速率:

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

(3) 证明上述不等式对任意速度分布成立。

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} mm^{2}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?