

教案

分子热运动和统计规律性

在经典物理中，单个粒子的运动遵守牛顿力学的规律。若已知某个粒子在初始时刻的位置和速度后，求解牛顿方程可预言该粒子在任何时间的位置。

宏观体系是由大量原子和分子组成的。例如，在标准状况下的气体，每立方厘米有 2.69×10^{19} 个分子。物体的宏观性质（压强、比热和相变等）是大量分子运动的平均结果。如果想根据牛顿力学来确定气体的宏观性质，就要求解 10^{19} 个相互碰撞的分子的牛顿方程。显然，这在实际上是不能办到的，而且也没有必要，因为大量粒子组成的体系出现了新的规律性——统计规律性。根据这种新的规律性，就能确定宏观物体的性质。显示统计规律性的一个例子是气体分子运动的速率分布。

设想在一个容器里装有气体， N 个分子在不停地运动并相互碰撞，同时与器壁碰撞，见图 1。在每一瞬间，每个分子都有一定的速度 v_i 。由于碰撞非常频繁，各个分子的速度都在不断变化着，可谓是瞬息万变。

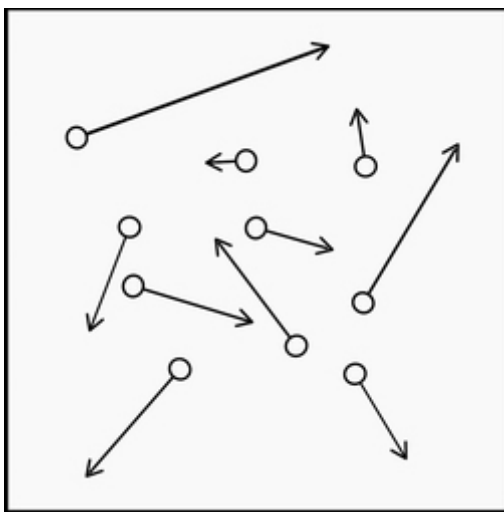


图 1 分子运动

在 N 个分子中，有的跑的快，有的跑的慢。为了对 N 个分子的运动情况有整体的定量了解，可以按速率 $v = |\mathbf{v}|$ 来作统计。统计时，不关心个别分子的速率 v 是如何随时间而变化的，而是要知道在某一瞬时，按速率来统计分子数目的分布 $n = n(v)$ （见图 2）：将速率 v 分成许多等间隔的区间， $[v, v + \Delta v]$ ，区间的宽度为 Δv 。各个分子按其速率大小而落在某个速率区间中。记下各个区间中的分子数目，就得到分子按速率的分布 $n(v)$ 。由于分子碰撞，这种分布 $n(v)$ 也随时间而变化着。

为了直观地看出此种分布及其随时间的变化，可以用刚球模型来进行演示，将分子用刚球来代替。刚球之间的碰撞是完全弹性的，刚球在器壁上的碰撞也是弹性的，动量和动能都是守恒的。在一个边长为 l 的正方形容器内，有 N 个刚球。为了减少计算工作量，采用的是二维运动模型，刚球只在平面上运动。

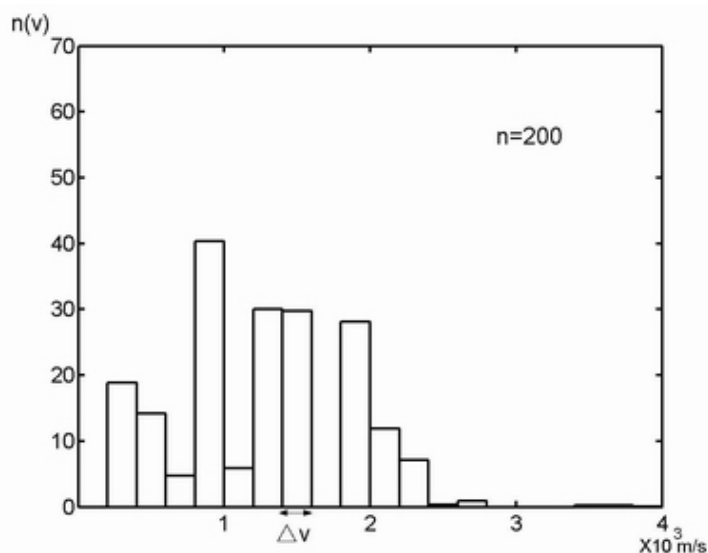


图2 分子数目按速率的分布

复旦大学物理系钟万蘅教授领导的“复旦大学 CAI 研发中心”研制成了一套软件[#]，可模拟各种分子运动论的演变过程，包括平衡态和非平衡过程，受到各国同行专家的称赞，达到了国际先进水平。

利用此软件可以形象地看出统计规律性：当粒子数 N 很少时，按速率的分布 $n(v)$ 随时间很快的变化，显得“杂乱无章”，没有稳定的分布。但是，当 N 很大时， $n(v)$ 随时间变化很小。并且，当 N 增加时， $n(v)$ 的变动减小，形成了稳定分布，出现了统计规律性。下面来看详细过程。

1. 少数粒子的情况

粒子数目很少时，例如 $N=5$ ，速率分布 $n(v)$ 随时变化，如图 3 所示，其中的三个分图表示三个不同瞬时 t_1 、 t_2 和 t_3 的分布。在大部分时间内，某些区间内只有一个粒子，其它区间内没有粒子（见图 3 中的前两个分图）。偶尔在某个区间中出现两个粒子（图 3 中的第三个图）。各个瞬时的分布，差别很大，没有稳定的分布。

2. 粒子数目增多

当粒子数 N 增加时，每个速率间隔 Δv 中的粒子数目可以很多。此时，速率分布 $n(v)$ 不再像图 3 那样的断断续续，而是连成一片，有高有低（见图 4）。总体来看，在分布的条形折线上，中间高两边低，分布 $n(v)$ 随着时间在变化，但变化总是围绕着图中的一条稳定曲线在上下起伏。图 4 是当 $N=500$ 时的分布，其中的两个分图表示两个不同的时刻，两者不同。图中有一条稳定的曲线，不同时

刻的条形折线都在此稳定曲线附近.

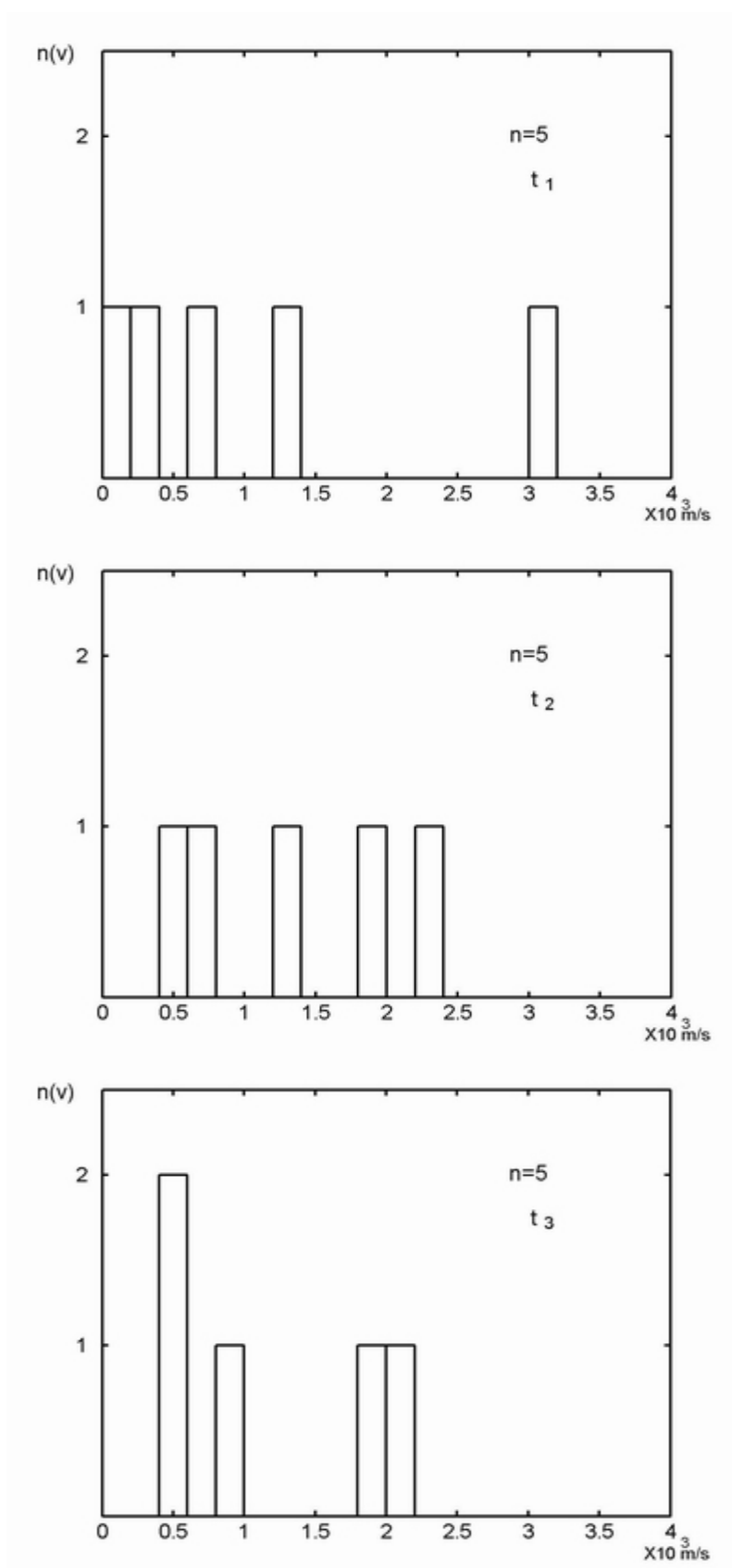


图 3 五个粒子的速率分布

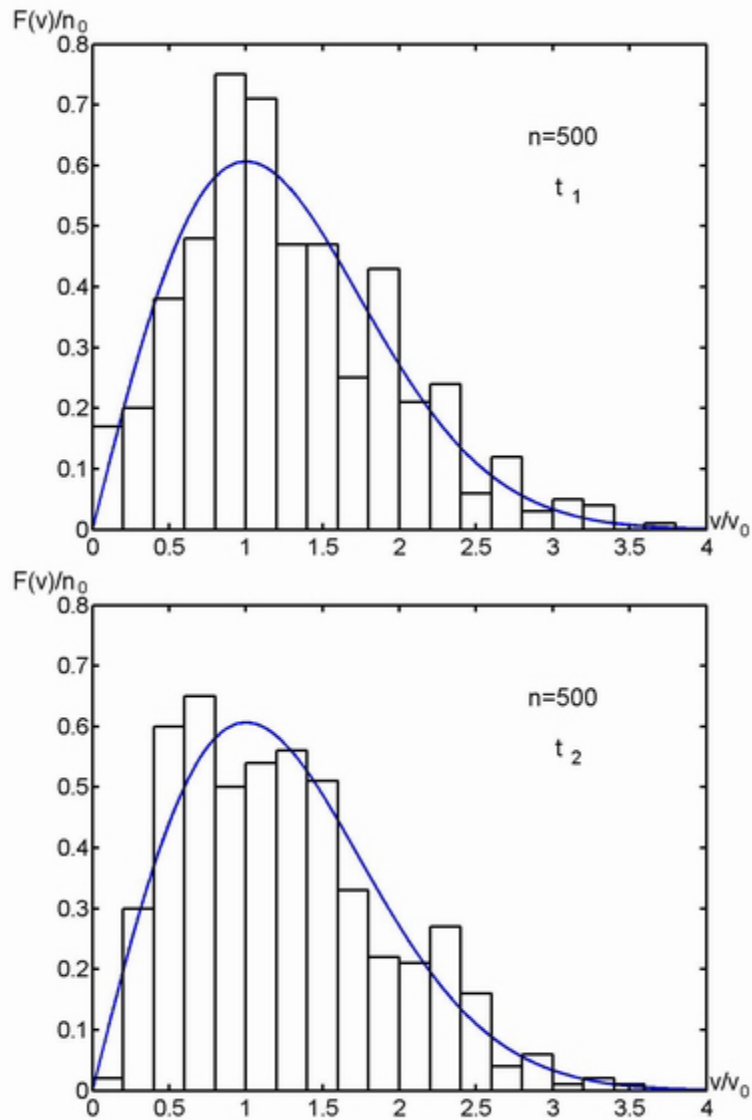


图4 500个粒子的速率分布. 横坐标是速率, 它以最可几速率 v_0 作单位.

如果 N 增加到2000, 如图5所示, 条形折线更靠近稳定的曲线, $n(v)$ 虽然仍在变化着, 但起伏的幅度变小了.

可以想象, 当 N 很大很大时, 像在气体中那样, $N \sim 10^{19}$, 速率分布 $n(v)$ 将趋向此稳定曲线, 起伏非常小, 称为Maxwell分布.

还可以作另一种演示, 将有限个粒子(例如 $N=500$)的分布对时间取平均, 即将各个瞬时的分布相加再除以取样的次数. 在此过程中, 正负起伏相互抵消, 条形折线就趋向于Maxwell分布. 图6表示 $N=500$ 时的分布按时间的平均值, 它趋向Maxwell分布.

3. Maxwell速率分布

上面从计算机模拟实验中看到, 当粒子数目不断增大时, 速率分布 $n(v)$ 的起

伏愈来愈小, 趋向于一种稳定的分布, 呈现了统计规律性*。

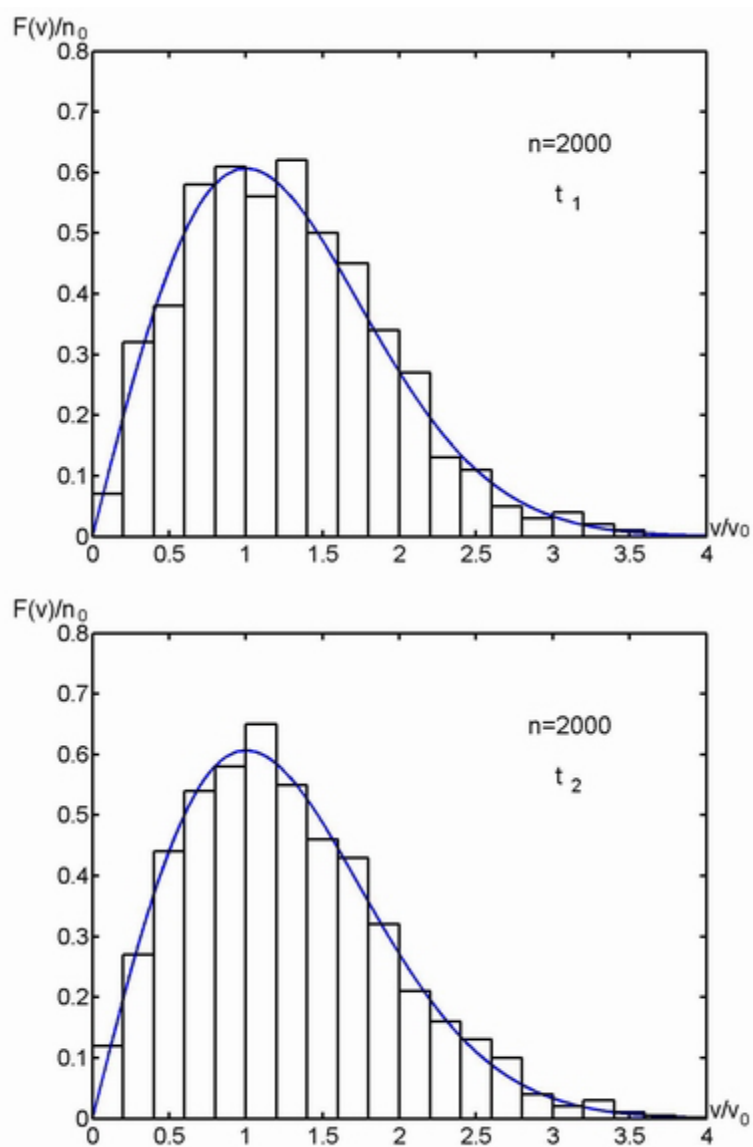


图 5 2000 个粒子的速率分布

对于三维体系, 这种稳定分布的定量表达式是

$$f(v) = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}, \quad (1.1)$$

其中, n 是粒子的密度, m 是粒子的质量, k 是 Boltzmann 常数, T 是温度 (绝对温标)。

(1.1)式就称为 Maxwell 分布。

*这里, 出现了一个问题: 对于不大不小的体系 ($N \sim 10^3$), 如何理解力学规律性与统计规律之间的关系?

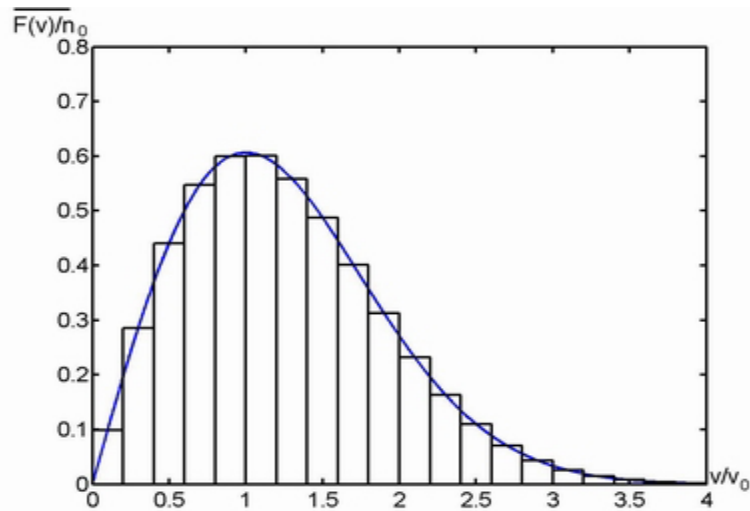


图6 速率分布的时间平均值

有了统计分布，就可以通过计算平均值来求得各种宏观物理量，不用知道各个分子的运动细节了。

前面的演示只是从计算机模拟看到的现象，我们自然会提出一个问题：此现象背后的物理原理是什么？如何从基本原理推导出 Maxwell 分布？

这是统计物理的基础，也是本门课程所要讲解的中心内容。

对于 Maxwell 分布(1.1)式，要作两点说明：

(1) 应该提醒，公式(1.1)是三维情况，而前面的计算机模拟是二维情况，其分布不同于三维情况。二维的 Maxwell 分布是

$$f(v) = 2\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right) v e^{-\frac{mv^2}{2kT}}. \quad (1.2)$$

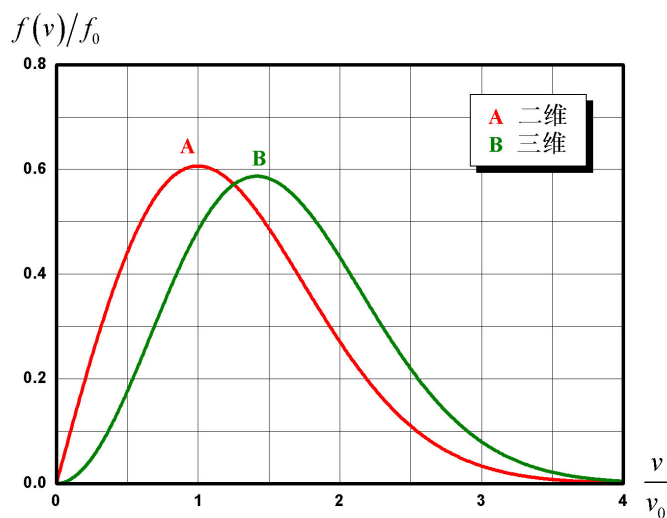
图7 二维和三维 Maxwell 分布（以 $v_0 = \sqrt{kT/m}$ 和 $f_0 = n/v_0$ 为单位）

图 7 中的两条曲线分别表示二维和三维速率分布, 这两者有一点显著的差别: 在低速范围内 (曲线的左端), 二维是直线上升 ($\sim v$), 三维是抛物线上升 ($\sim v^2$). 图 6 中的分布, 在低速范围内是线性上升而不是抛物线上升, 这正是二维分布的特征, 这也证实了本演示的正确性.

(2) 还有一点需要说明. 在演示中, 粒子的总能量 $E = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2$ 是守恒的. 统计物理可以证明, 每个粒子的平均动能为

$$\bar{\varepsilon} = \begin{cases} 3kT/2 & (\text{二维}) \\ kT & (\text{三维}) \end{cases}, \quad (1.3)$$

因此, 总能量 E 与温度之间的关系是

$$E = N\bar{\varepsilon} = \begin{cases} 3NkT/2 & (\text{二维}) \\ NkT & (\text{三维}) \end{cases}. \quad (1.4)$$

图 4—图 6 对应的是氦原子在 273 K 的速率分布, 此时的最可几速率为 $v_0 = 1.07 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

[#]该中心设计了一个《气体分子运动理论人机交互程序》, 使成千个粒子按牛顿力学规律相碰撞, 进行能量和动量交换, 从而较好地解决了二维气体分子无规热运动的模拟问题. 该程序不但可以用来定性地展示气体分子的无规热运动状态, 而且还可以实时地测量系统内每个粒子的空间位置、速率和速度分量, 实时地求出粒子按空间、速度和自由程等的分布 (曲线), 得到能量和位移平方等物理量的 C 值, 与理论值和实验值相比较.