教案讨论一

分子热运动和统计分布

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$\sim10^{19}$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．

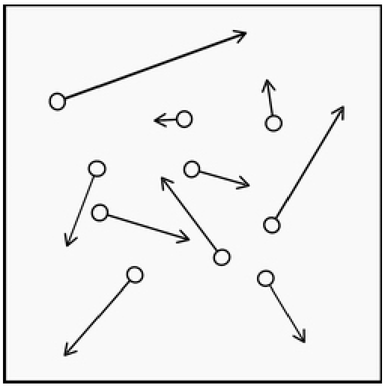

图 1　分子运动

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$\boldsymbol{v}_i$．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．

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$v=|\boldsymbol{v}|$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．

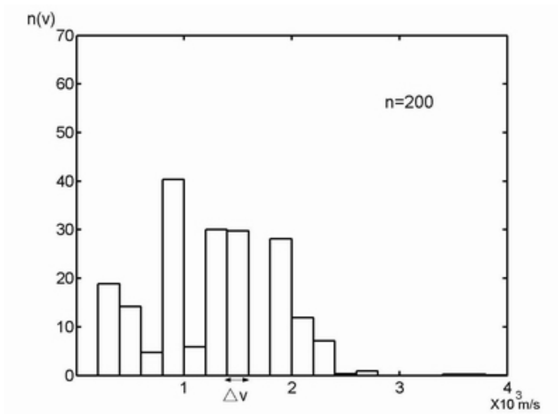

图 2　分子数目按速率的分布

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．

复旦大学物理系钟万蘅教授领导的“复旦大学物理系 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

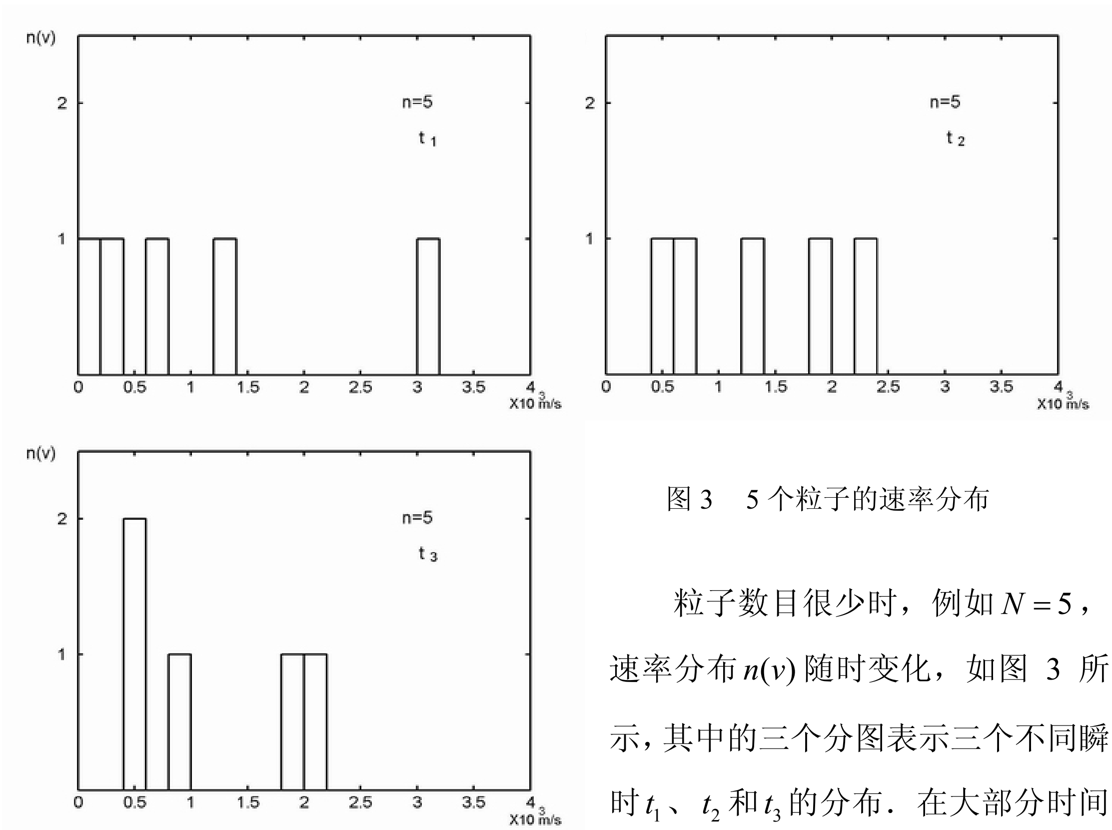

图 3　5 个粒子的速率分布

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

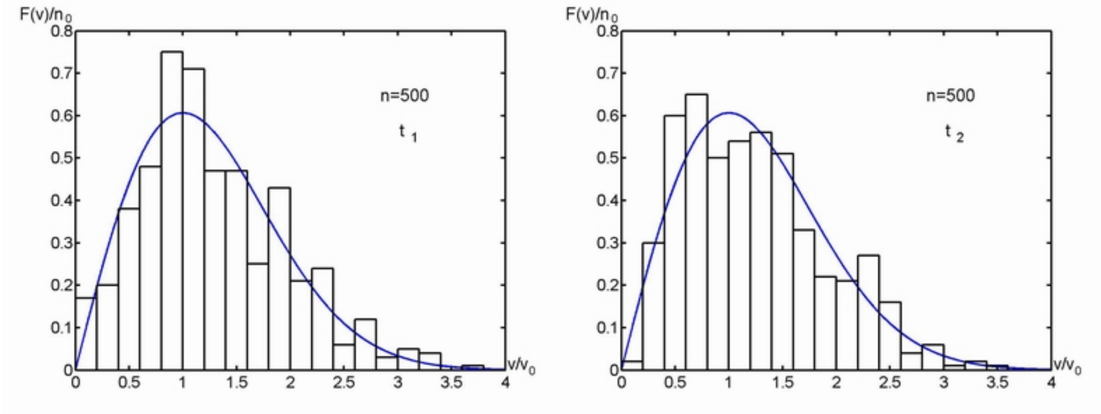

图 4　500 个粒子的速率分布．横坐标是速率，它以最可几速率 v_0 作单位．

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．

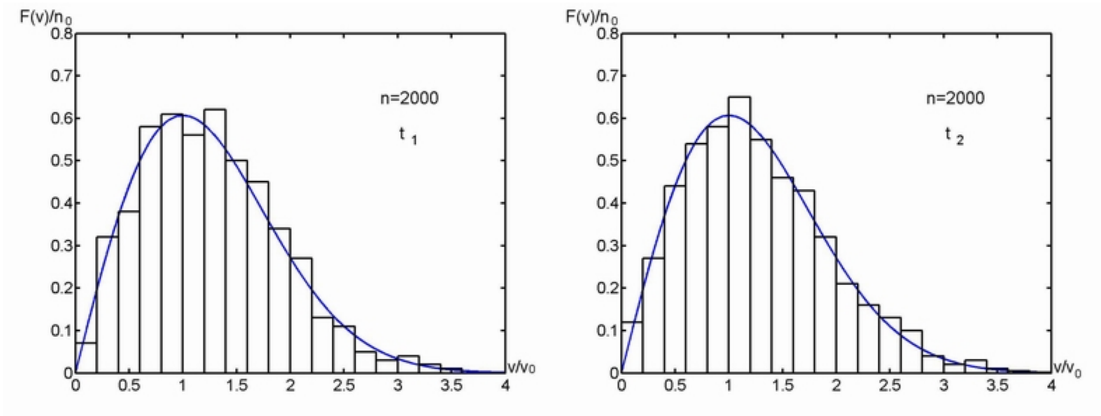

图 5　2000 个粒子的速率分布

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．当 N 有限时，即使 $t \to \infty$ 也不会完全达到 Maxwell 分布．与

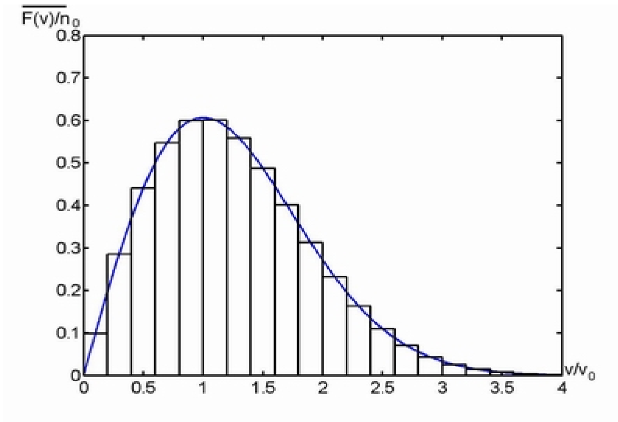

图 6　速率分布的时间平均值

理想 Maxwell 分布的相对均方偏差 σ 随 t 趋向非零值 σ_0，$\sigma_0 \sim 1/\sqrt{N}$．对系综取平均时，$\sigma_0 \sim 1/\sqrt{N}$．时间平均和系综平均的结果相同．

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*．

对于三维体系，这种稳定分布的定量表达式是

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

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．

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，也是该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

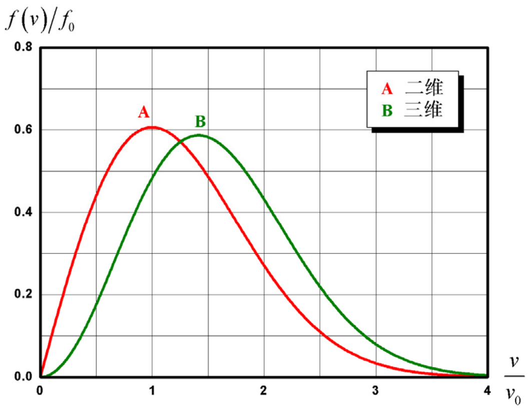

图 7　二维和三维 Maxwell 分布（以 $v_0 = \sqrt{kT/m}$ 和 $f_0 = n/v_0$ 为单位）

* 这里，出现了一个问题：刚球碰撞遵循力学规律，Maxwell 分布反映统计规律；该模拟从刚球碰撞得到 Maxwell 分布，意味着从力学规律导出了统计规律，这可能吗？如何理解力学规律性与统计规律之间的关系？“**教案讨论二**”将对这一问题作分析说明．

布是

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

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$E=\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2}mv_i^2$是守恒的．统计物理可以证明，每个粒子的平均动能为

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

因此，总能量E与温度之间的关系是

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

图 4—图 6 对应的是氦原子在$T=273\ \mathrm{K}$的速率分布，此时的最可几速率为$v_0=1.07\times10^3\ \mathrm{m\cdot s^{-1}}$.

[#] 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.