

第七章 统计热力学基础

一、选择题

- 有关统计热力学的描述正确的是： ()
(A) 统计热力学研究的是大量分子的微观平衡体系；
(B) 统计热力学是热力学的理论基础；
(C) 统计热力学研究的是大量分子的宏观平衡体系；
(D) 统计热力学和热力学是相互独立互不相关的两门学科。
- 在研究 N 、 V 、 U 有确定值的粒子体系的统计分布时，令 $\sum n_i = N$ ， $\sum n_i \varepsilon_i = U$ ，这是因为所研究的系统是： ()
(A) 体系是封闭的，粒子是独立的； (B) 体系是孤立的，粒子是相依的；
(C) 体系是孤立的，粒子是独立的； (D) 体系是封闭的，粒子是相依的。
- 在统计热力学中，物系的分类常按其组成的粒子能否被辨别来进行，按此原则，下列说法正确的是： ()
(A) 晶体属离域物系而气体属定域物系； (B) 气体和晶体皆属离域物系；
(C) 气体和晶体皆属定域物系； (D) 气体属离域物系而晶体属定域物系。
- 某种分子的许多可能级是 ε_0 、 ε_1 、 ε_2 ，简并度为 $g_0 = 1$ 、 $g_1 = 2$ 、 $g_2 = 1$ 。5个可别粒子，按 $N_0 = 2$ 、 $N_1 = 2$ 、 $N_2 = 1$ 的分布方式分配在三个能级上，则该分布方式的样式为： ()
(A) 30 ; (B) 120 ; (C) 480 ; (D) 3
- 假定某种分子的许可能级是 0 、 ε 、 2ε 和 3ε ，简并度分别为 1 、 1 、 2 、 3 。四个这样的分子构成的定域系统，其总能量为 3ε 时，系统的微观状态数为： ()
(A) 40 ; (B) 24 ; (C) 20 ; (D) 28
- 对热力学性质(U 、 V 、 N)确定的系统，下面描述中不对的是： ()
(A) 系统中各能级的能量和简并度一定； (B) 系统的微观状态数一定；
(C) 系统中粒子在各能级上的分布数一定； (D) 系统的吉布斯自由能一定。
- 对于定位系统， N 个粒子分布方式 D 所拥有微观状态数 W_D 为： ()
(A) $W_D = N! \pi N_i^{g_i} / N_i!$ ； (B) $W_D = N! \pi g_i^{N_i} / N_i!$ ；
(C) $W_D = N! \pi g_i^{N_i} / N_i$ ； (D) $W_D = \pi g_i^{N_i} / N_i!$ 。
- 设一粒子系统由三个线性谐振子组成，系统的能量为 $(11/2) h\nu$ ，三个谐振子分别在三个固定点 a 、 b 、 c 上振动，系统总的微观状态数为： ()
(A) 12 ; (B) 15 ; (C) 9 ; (D) 6
- 使用麦克斯韦 - 玻尔兹曼分布定律，要求粒子数 N 很大，这是因为在推出该定律时： ()
(A) 假定粒子是可别的； (B) 应用了斯特令近似公式；
(C) 忽略了粒子之间的相互作用； (D) 应用拉氏待定乘因子法。
- 式子 $\sum N_i = N$ 和 $\sum N_i \varepsilon_i = U$ 的含义是： ()
(A) 表示在等概率假设条件下，密封的独立粒子平衡系统；
(B) 表示在等概率假设条件下，密封的独立粒子非平衡系统；
(C) 表示密闭的独立粒子平衡系统；
(D) 表示密闭的非独立粒子平衡系统。
- 下面关于排列组合和拉格朗日求极值问题的描述正确的是： ()

- (A) 排列组合都是对可别粒子而言的, 排列考虑顺序, 组合不考虑顺序;
 (B) 排列是对可别粒子而言的, 而组合是对不可别粒子而言的;
 (C) 拉格朗日未定因子法适用于自变量相互独立的多元函数的求极值问题;
 (D) 拉格朗日未定因子法适用于一定限制条件下的不连续多元函数的求极值问题。
12. 对于玻尔兹曼分布定律 $n_i = (N/Q) \cdot g_i^n \cdot \exp(-\varepsilon_i/kT)$ 的说法: (1) n_i 是第 i 能级上的粒子分布数; (2) 随着能级升高, ε_i 增大, n_i 总是减少的; (3) 它只适用于可区分的独立粒子体系; (4) 它适用于任何的大量粒子体系。其中正确的是: ()
 (A) (1) (3); (B) (3) (4); (C) (1) (2); (D) (2) (4)
13. 玻尔兹曼统计认为: ()
 (A) 玻尔兹曼分布不是最概然分布但却代表平衡分布;
 (B) 玻尔兹曼分布只是最概然分布但不代表平衡分布;
 (C) 玻尔兹曼分布不是最概然分布也不代表平衡分布;
 (D) 玻尔兹曼分布就是最概然分布也代表平衡分布。
14. 对于分布在某一能级 ε_i 上的粒子数 n_i , 下列说法中正确的是: ()
 (A) n_i 与能级的简并度无关; (B) ε_i 值越小, n_i 值就越大;
 (C) n_i 称为一种分布; (D) 任何分布的 n_i 都可以用玻尔兹曼分布公式求出。
15. 在 N 个独立可别粒子组成系统中, 最可几分布的微观状态数 t_m 与配分函数 Q 之间的关系为: ()
 (A) $t_m = 1/N! \cdot q^N$; (B) $t_m = 1/N! \cdot q^N \cdot e^{U/kT}$;
 (C) $t_m = q^N \cdot e^{U/kT}$; (D) $t_m = N! \cdot q^N \cdot e^{U/kT}$ 。
16. I_2 分子的振动能级间隔是 $0.43 \times 10^{-20} \text{J}$, 则在 298K 时某一振动能级和其较低能级上分子数之比为: ()
 (A) 1; (B) 0.43×10^{-20} ; (C) 0.35; (D) 无法计算。
17. 在已知温度 T 时, 某种粒子的能级 $\varepsilon_j = 2\varepsilon_i$, 简并度 $g_j = 2g_i$, 则 ε_j 和 ε_i 上分布的粒子数之比为: ()
 (A) $\frac{1}{2} \exp(\varepsilon_j/2kT)$; (B) $2 \exp(-\varepsilon_j/2kT)$; (C) $\frac{1}{2} \exp(-\varepsilon_j/2kT)$; (D) $2 \exp(-2\varepsilon_j/kT)$
18. 如分子第一激发态的能量为 $400 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则体系中 10% 的分子被激发到第一激发态时, 系统的温度(K)是: ()
 (A) 2.2×10^4 ; (B) 2.0×10^4 ; (C) 2.0×10^3 ; (D) 2.2×10^5
19. I_2 的振动特征温度 $\Theta_V = 307\text{K}$, 相邻两振动能级上粒子数之 $n(v+1)/n(v) = \frac{1}{2}$ 的温度是: ()
 (A) 306K; (B) 443K; (C) 760K; (D) 556K
20. 某一理想气体体系由含 N_A 个 A 分子与 N_B 个 B 分子的两个系统组成。分子配分函数分别为 q_A 、 q_B , 若不考虑分子间相互作用, 则系统配分函数表示为: ()
 (A) $q_A^{N_A} q_B^{N_B} / (N_A + N_B)!$; (B) $q_A^{N_A} \cdot q_B^{N_B}$;
 (C) $q_A^{N_A} / N! \cdot q_B^{N_B} / N_B!$; (D) $(q_A \cdot q_B)^{N_A + N_B}$
21. 下面哪组热力学性质的配分函数表达式与系统中粒子的可别与否无关: ()
 (A) S 、 G 、 A 、 C_V ; (B) U 、 H 、 P 、 C_V ;
 (C) G 、 A 、 H 、 U ; (D) S 、 U 、 H 、 G
22. 各种运动形式的配分函数中与压力有关的是: ()
 (A) 电子配分函数; (B) 平动配分函数; (C) 转动配分函数; (D) 振动配分函数。

23. 分子运动的振动特征温度 Θ_v 是物质的重要性质之一，下列正确的说法是： ()
- (A) Θ_v 越高，表示温度越高；
 (B) Θ_v 越高，表示分子振动能越小；
 (C) Θ_v 越高，表示分子处于激发态的百分数越小；
 (D) Θ_v 越高，表示分子处于基态的百分数越小。
24. 下列哪个系统不具有玻尔兹曼—麦克斯韦统计特点： ()
- (A) 每一个可能的微观状态以相同的几率出现；
 (B) 各能级的各量子态上分配的粒子数，受保里不相容原理的限制；
 (C) 体系由独立可别的粒子组成， $U = \sum n_i \varepsilon_i$ ；
 (D) 宏观状态参量 N 、 U 、 V 为定值的封闭系统。
25. 下列几种运动中哪些运动对热力学函数 G 与 A 贡献是不同的： ()
- (A) 转动运动； (B) 电子运动； (C) 振动运动； (D) 平动运动。
26. 下面对转动配分函数计算式的对称数 σ 差别理解不对的是： ()
- (A) 对配分函数的修正； (B) 对粒子等同性的修正；
 (C) 对量子态等同性的修正； (D) 对转动量子数的修正。
27. 对于下列各个亥姆兹自由能函数公式，哪一公式适用于晶体系统： ()
- (A) $A = -kT \ln(q^N/N!)$ ； (B) $A = -NkT \ln q$ ；
 (C) $A = -NkT(\ln q/N + 1)$ ； (D) $A = -NkT \ln q_e/N$ 。
28. 三维平动子的平动能为 $\varepsilon_t = 7h^2/(4mv^2)^{3/2}$ ，能级的简并度为： ()
- (A) 1； (B) 3； (C) 6； (D) 2。
29. HI的转动特征温度 $\Theta_r = 9.0$ K，300K时HI的摩尔转动熵为： ()
- (A) $37.45 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ； (B) $31.70 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；
 (C) $29.15 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ； (D) $30.5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。
30. O_2 的转动惯量 $J = 19.3 \times 10^{-47} \text{ kg}\cdot\text{m}^2$ ，则 O_2 的转动特征温度是： ()
- (A) 10K； (B) 5K； (C) 2.07K； (D) 8K。
31. 下面关于分子各种运动形式配分函数计算公式的能量标度零点选取的描述错误的是： ()
- (A) q' 的计算公式是近似地以基态能级的能量为能量标度的零点；
 (B) q'' 的计算公式是以基态的能量为能量标度的零点；
 (C) q^e 和 q^n 的计算公式是基态能级的能量标度的零点；
 (D) q^v 的计算公式是以基态能级的能量标度的零点。
32. 对于单原子理想气体在室温下的物理过程，若要通过配分函数来求过程中热力学函数的变化： ()
- (A) 必须知道 q_t 、 q_R 、 q_v 、 q_n 各配分函数； (B) 只须知道 q_t 一个配分函数；
 (C) 必须知道 q_t 、 q_n 配分函数； (D) 必须知道 q_t 、 q_R 、 q_v 配分函数。
33. 对于单原子分子理想气体，当温度升高时，小于分子平均能量的能级上分布的粒子数： ()
- (A) 不变； (B) 增多； (C) 减少； (D) 不能确定。
34. 钠原子基态的光谱项符号是 $^1S_{1/2}$ ，则钠原子电子基态能级的简并度 g^e_0 为： ()
- (A) 1； (B) 1/2； (C) 3； (D) 2。

35. 体积为 1cm^3 , 质量为 m 克的单原子分子气体, 在温度为 T 时, 对一般的物理过程, 分子的配分函数为: ()
- (A) $8.78 \times 10^{55}(mT)^{3/2}$; (B) $1.88 \times 10^{20}(mT)^{3/2}$;
 (C) $1.88 \times 10^{26}(mT)^{3/2}$; (D) $8.78 \times 10^{49}(mT)^{3/2}$ 。
36. 在相同条件下, 对于 He 与 Ne 单原子分子, 近似认为它们的电子配分函数相同且等于 1, 则 He 与 Ne 单原子分子的摩尔熵是: ()
- (A) $S_m(\text{He}) > S_m(\text{Ne})$; (B) $S_m(\text{He}) = S_m(\text{Ne})$;
 (C) $S_m(\text{He}) < S_m(\text{Ne})$; (D) 以上答案均不成立。
37. 已知 CO 和 N_2 分子的质量相同, 转动特征温度基本相等, 若电子均处于非简并的基态, 且振动对熵的贡献可忽略, 那么: ()
- (A) $S_m(\text{CO}) < S_m(\text{N}_2)$; (B) $S_m(\text{CO})$ 与 $S_m(\text{N}_2)$ 大小无法比较;
 (C) $S_m(\text{CO}) = S_m(\text{N}_2)$; (D) $S_m(\text{CO}) > S_m(\text{N}_2)$ 。
38. 对双原子分子理想气体的一般物理过程, 下面关于体系熵函数和各运动形式对熵的贡献描述错误的是: ()
- (A) $S = S^e + S^r + S^v$; (B) $S^e = k_B \ln((q^e)^N/N!) + Nk_B T(\partial \ln q^e / \partial T)$;
 (C) $S^r = k_B \ln[(q^r)^N/N!] + Nk_B(\partial \ln q^r / \partial T)$; (D) $S^v = Nk_B \ln q^v + Nk_B T(\partial \ln q^v / \partial T)_{N,V}$ 。
39. 以下关于理想气体的吉布斯自由能函数的描述错误的是: ()
- (A) 它可以由光谱实验数据算得, 并有表可查;
 (B) 它用来计算理想气体的平衡常数;
 (C) 它的定义是 $[G_m(T, B) - H_m(0, B)]/T$;
 (D) 它不是状态函数。

二、填空题

- I_2 分子的振动能级间隔为 $0.43 \times 10^{-20} \text{J}$ 。在 298K 时某一能级与其次能级上分子数的比值 $N_{i+1}/N_i = \underline{\hspace{2cm}}$ 。
- 1mol 理想气体在 298K 时, 已知其分子的配分函数为 1.6, 假定 $\epsilon_0=0$, $g_0=1$, 则处于基态的分子数为 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。
- 某分子转动光谱中相邻两谱线的波数间隔为 20.48cm^{-1} , 则该分子的转动惯量为 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。
- 在分子配分函数的表示式中与压力有关的配分函数 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。
- 双原子分子在低温时, 且选取振动基态能量为零, 则振动配分函数 q^v 为 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。
- 一个体积为 V , 粒子质量为 m 的离域粒子体系, 其最低平动能级和其相邻能级的间隔为 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

三、计算题

- 单原子氟具有以下数据:

能级	光谱项	$\nu = (\epsilon/hc)/\text{cm}$
基态	$P_{3/2}$	0.0
第一激发态	$P_{1/2}$	404.0
第二激发态	$P_{5/2}$	102406.5

计算氟原子在前三个电子能级上温度为 1000K 的电子配分函数 q (电子)。

2. 已知 1000K 时, AB 双原子分子的振动配分函数 $q_{0,v} = 1.25$, ($q_{0,v}$ 为振动基态能量规定为零的配分函数)。
 - (1) 求振动特征温度?
 - (2) 求处于振动基态能级上的分布分数 $N_0/N = ?$
3. 对于气体 HCN 的转动远红外光谱测量结果表明, $I = 1.89 \times 10^{-45} \text{kg}\cdot\text{m}^2$, 试求:
 - (1) 900K 时该分子的转动配分函数 q_r ;
 - (2) 转动对 $C_{v,m}$ 的贡献 ($k = 1.38 \times 10^{-23} \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$, $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$) 。
4. 一个含有 N_A 个独立可别的粒子系统, 每一粒子都可处于能量分别为 ϵ_0 和 ϵ_1 的两个最低相邻的能级之一上, 若 $\epsilon_0 = 0$, 计算出两个能级皆为非简并时,
 - (1) 粒子的配分函数 ; (2) 体系的能量的表达式;
 - (3) 讨论在极高温下和极低温下, 系统能量的极限值。
5. 用统计热力学方法证明: 1 mol 单原子理想气体在等温条件下, 体系的压力由 p_1 变到 p_2 时, 其熵变 $\Delta S = R \ln(p_1/p_2)$ 。
6. 根据 $q = \sum g_i \exp(\beta \epsilon_i)$, 推证 $U_m = L(\partial \ln q / \partial \beta)_V$ (L 为阿佛加德罗常数)。
7. 从分子配分函数与热力学函数的关系, 证明 1 mol 单原子分子理想气体等温膨胀至体积增大一倍时, $\Delta S = R \ln 2$ 。
8. 一个由三个单维谐振子组成的系统, 其总能量为 $(11/2)h\nu$, 三个振子分别围绕定点 a、b、c 进行振动。
 - (1) 系统共有多少分布方式? 每种分布方式的微观状态数是多少? 系统总的微观状态数是多少?
 - (2) 若系统是由大量的这样的谐振子组成, 在 300K 时, 已知其基态振动波数为 $\nu = 2360 \text{cm}^{-1}$, 那么处于第一激发态的粒子数与处于基态的粒子数之比 N_1/N_0 为多少? 处于基态的粒子数与系统总的粒子数之比 N_0/N 为多少?
9. 已知 NO 分子在振动基态时的平均核间距 $r = 1.154 \text{\AA}$, 其振动的基态频率的波数 $\nu = 1940 \text{cm}^{-1}$, 其电子的第一激发态能量 $\epsilon_1 = 1490 \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ (令基态能量为 0) 电子的基态与第一激发态简并度都是 2。求在 300K 和标准压力下 NO 分子的平动、转动、振动、电子的配分函数以及 NO 的光谱熵。
10. 被吸附在固体表面上的单原子理想气体可以在固体表面上进行二维平动, 不考虑电子与核自旋两种运动形式的贡献, 证明该气体的摩尔熵为: $S_m = R(\ln M_r + \ln T + \ln \sigma + 33.13)$, 式中 M_r 是该气体的相对分子量; σ 是每个气体分子进行二维平动时平均占有的面积(单位为 cm^2)。

第七章 统计热力学基础参考答案

一、选择题

1-C; 2-C; 3-D; 4-B; 5-A; 6-C; 7-B; 8-B; 9-B; 10-C;
 11-A; 12-C; 13-D; 14-B; 15-C; 16-C; 17-C; 18-A; 19-B; 20-B;
 21-B; 22-B; 23-C; 24-B; 25-D; 26-B; 27-B; 28-C; 29-A; 30-C;
 31-D; 32-B; 33-C; 34-D; 35-A; 36-C; 37-D; 38-C; 39-D

二、填空题

1. 0.352 2. 3.76×10^{23} 3. $2.73 \times 10^{47} \text{ kgm}^2$
 4. 平动 5. 1 6. $\frac{3h^2}{8mV^{\frac{2}{3}}}$

三、计算题答案

1.解: 氟原子的电子配分函数: $q(\text{电子}) = 5.118$

2. 解: (1) $q_{0,V} = 1.25$ $\exp(-\Theta_v/1000) = 0.20$ $\Theta_v = 3219\text{K}$
 (2) $N_0/N = 0.80$

3.解: (1) 写出 $q_R = 421.5$
 (2) $C_{V,m,R} = 8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

4. 解: (1) $q = 1 + \exp(-\varepsilon_1/kT)$
 (2) $U = N_A \varepsilon_1 \exp(-\varepsilon_1/kT) / [1 + \exp(-\varepsilon_1/kT)]$
 (3) 在极高的温度时, $kT \gg \varepsilon_1$, 则 $\exp(-\varepsilon_1/kT) = 1$, 故 $U = N\varepsilon_1$
 在极低的温度时, $kT \ll \varepsilon_1$, 则 $\exp(-\varepsilon_1/kT) = 0$, 所以 $U = 0$

5. 证明: $q = q(\text{平})q(\text{电})q(\text{核}) = (2\pi mkT/h^2)^{3/2} (RT/p) q(\text{电})q(\text{核})$
 依据 $S = k \ln(q^N/N!) + U/T$ 等温时, 体系的 U 不随压力变化,
 故 $S_2(p_2) - S_1(p_1) = R \ln(p_1/p_2)$

6. 证明: 写出 $U_m = \sum n_i \varepsilon_i$, $n_i = (L/q) g_i \exp(\beta \varepsilon_i)$, 得出 $U_m = (L/q) \sum g_i \exp(\beta \varepsilon_i) \cdot \varepsilon_i$
 $\therefore q = \sum g_i \exp(\beta \varepsilon_i)$, $\therefore (\partial q / \partial \beta)_V = \sum g_i \exp(\beta \varepsilon_i) \cdot \varepsilon_i$
 故 $U_m = (L/q) (\partial q / \partial \beta)_V = L (\partial \ln q / \partial \beta)_V$ 。

7. 证明: 写出对不可别粒子体系 $S = kN \ln q + U/T - k \ln N!$
 写出单原子理想气体 $q_t = (2\pi mkT/h^2)^{3/2} \times V$
 写出等温下 $V \rightarrow 2V$, 则 $q_t \rightarrow 2q_t$
 写出 $\Delta S = kN \ln 2q_t - kN \ln q_t = kN \ln 2$, $N = L$, 所以: $\Delta S = R \ln 2$

8. 解: (1) 单维谐振子的能级 $\varepsilon = (v + 1/2)h\nu$ ($v = 0, 1, 2, 3$) 则由三个单维谐振子 $\Omega = 15$
 (2) 经典统计认为, 平衡分布时, 能级 i 上分配的粒子数为:
 $N_i = (N g_i \exp(-\varepsilon_i/kT)) / q$, 单维谐振子 $g_i = 1$ $N_1/N_0 = 0$
 若以基态能量为零, $N_0/N = 1$

9.解: 体系的光谱熵 $S = 197.5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

10. 证明: 设单原子气体分子的质量为 m , 在面积 $A = a \times b$ 的固体表面上进行二维平动, 根据“物质结构”中对波动方程的求解得到该二维平动的能级公式为:

$$\varepsilon(n_x, n_y) = (h^2/8m)[(n_x^2/a^2 + n_y^2/b^2)]$$

$$\text{平动配分函数 } q(t) = q_x q_y, \quad q_x = (2m\pi kT/h^2)^{1/2} a, \quad q_y = (2m\pi kT/h^2)^{1/2} b$$

$$q = q_x q_y = (2m\pi kT/h^2) ab = (2m\pi kT/h^2) A$$

$$S_m = L k \ln(q/L!) + L k T (\partial \ln q / \partial T) = R \ln[(2m\pi kT/h^2) A / L] + RT [\partial \ln(2m\pi kT/h^2) / \partial T] + R$$

$$= R[\ln(2\pi k/h^2) + \ln m + \ln T + \ln(A/L) + 2]$$

$m = M_r/L$ $\sigma = A/L$ 数据代入: $S_m = R(\ln M_r + \ln T + \ln \sigma + 33.13)$