

第 12 章 独立子系统的统计热力学

基本概念

1. 何谓独立子系统_____。
 何谓相倚子系统_____。
 何谓定域子系统_____。
 何谓离域子系统_____。
 理想气体是什么系统_____。
 理想溶液是什么系统_____。

2. 对分子运动形式的分析表明, 一个分子的能量可近似地看作它的各种运动形式的能量之和, 这些运动形式包括_____。一般来说, 属于分子热运动的是_____。属于分子非热运动的是_____。所谓分子的外部运动是指_____, 内部运动是指_____。

3. 对分子热运动的经典力学计算表明, 在振幅很小时, 一个双原子分子相当于由_____组成。一个由 n 个原子组成的非线型多原子分子相当于由_____组成。

4. 一个 H_2O 分子有几个平动自由度_____, 几个转动自由度_____, 几个振动自由度_____。

5. 试写出由量子力学导得的三维平动子、线型刚体转子和单维简谐振子的能级表示式:

$\varepsilon_t =$ _____, $\varepsilon_r =$ _____, $\varepsilon_v =$ _____。并由下表比较之

能级	能级的简并度 g	决定能级的间隔大小的因子	基态能级 ε_0
平动能级 ε_t			
转动能级 ε_r			
振动能级 ε_v			

6. 何谓能量分布_____。若有 5 个独立的定域子, 按下列方式分布在子的三个能级中:

子的能级	ε_0	ε_1	ε_2
能级的简并度	1	3	2
子的能级分布数	2	2	1

试问该分布所拥有的微观状态数是多少_____。

7. 若有一子数为 N 的独立的定域子系统, 其中某能量分布 (以 x 表示) 为

子的能级	ε_0	ε_1	ε_j
能级的简并度	g_0	g_1	g_j
子的能级分布数	N_0	N_1	N_j

试写出该分布所拥有的微观状态数的通式 $\omega_x =$ _____。

8. 倘若题 7 中的系统是一个子数为 N 的离域子系统, 试写出 $\omega_x =$ _____。但它必须满足怎样的条件_____。

9. 对于一个 N 、 E 、 V 指定的平衡的独立子系统可有很多种可能的能量分布, 它们中必有一个分布拥有的微观状态数最多, 这个分布称为_____。对于含有大量子的热力学平衡系统, 这个分布亦即平衡分布, 这是因为_____。

10. 平衡态统计力学的基本假设为_____。试表述之_____。

11. 何谓撷取最大项法, 试简洁表达之_____。

12. 试写出麦克斯韦-玻尔兹曼能量分布公式_____。并指出这个公式的适用条件_____。

13. 试用三种方式表示子配分函数：对能级求和 _____，对量子态求和 _____，若能量标度的零点设在基态能级上对能级求和 _____。试指出三者间的数值关系 _____。

14. 试述子配分函数的物理意义 _____， $q_0=1$ 意味着 _____。当温度趋近 0K 时，子配分函数 q_0 趋近 _____。

15. 何谓子配分函数的析因子性质，试用文字概述之。_____。若已知分子的平动、转动、振动、电子和核配分函数分别为 q_t 、 q_r 、 q_{ov} 、 q_{oe} 、 q_{on} ，试写出分子的配分函数 $q_0 =$ _____。

16. 试写出三维平动子的配分函数 $q_t =$ _____，线型刚体转子的配分函数 $q_r =$ _____，单维简谐振子的配分函数 $q_v =$ _____， $q_{ov} =$ _____。电子配分函数 $q_{oe} =$ _____，核配分函数 $q_{on} =$ _____。并指出何者与系统的体积有关 _____。

17. 何谓转动温度 Θ_r _____，何谓振动温度 Θ_v _____，当 $T \gg \Theta_v$ 时， $q_{ov} =$ _____，为什么 _____。

18. 试写出理想气体的能量与子配分函数间的关系式 _____，当温度很高时，平动对双原子分子理想气体摩尔热容的贡献多大 _____，转动贡献多大 _____，振动的贡献多大 _____。实验表明，在室温下，一般双原子分子的摩尔热容约为 $\frac{5}{2}R$ ，这是因为 _____。

19. 试写出玻尔兹曼关系式 _____。由此可见，熵的物理意义是 _____。

20. 试写出独立子系统熵与子配分函数的关系式：

定域子系统 _____。

离域子系统 _____。

21. 何谓热熵 _____，一般来说，它包括分子的哪些运动形式贡献的熵 _____。试列出它们贡献大小的顺序 _____。

22. 何谓构形熵 _____，少数物质例如 N_2O 、 H_2O 等的标准摩尔熵，用统计力学方法算得的结果总要比热力学第三定律算得的大些，这是因为 _____。

计算题

1、试计算 1 mol 氙气（单原子分子）在 202650 Pa、25℃ 时的配分函数。已知氙的摩尔质量为 $39.944 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $k = 13.807 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ， $h = 0.66262 \times 10^{-33} \text{ J} \cdot \text{s}$ ， $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ 。

2、有一子数为 N 的平衡的独立子系统，200K 时它的子仅分布在三个能级上，能级的能量和简并度分别为： $\varepsilon_1 = 0$ ， $\varepsilon_2/k = 100 \text{ K}$ ， $\varepsilon_3/k = 300 \text{ K}$ ， $g_1 = 1$ ， $g_2 = 3$ ， $g_3 = 5$ ， k 为玻尔兹曼常数。试计算：(1) 200K 时的子配分函数；(2) 200 K 时子在能级 ε_2 上出现的概率；(3) 当 $kT \gg \varepsilon_i$ 时，子在三个能级上出现的概率之比。

3、独立的离域子系统的熵与配分函数的关系为：

$$S = nRT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V + nR \ln q + nR - nR \ln nL$$

试计算 1 mol Xe（氙）气体在 101325 Pa 和 165.1 K 时的热熵。已知 Xe 的摩尔质量为 $131.3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $h = 0.66262 \times 10^{-33} \text{ J} \cdot \text{s}$ ， $k = 13.807 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ， $L = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 。