第12章　　独立子系统的统计热力学

基本概念

1. 各粒子间除可以产生弹性碰撞外，没有任何相互作用的系统；各粒子间存在相互作用的系统；各粒子只能在固定位置附近的小范围内运动的系统；各粒子可在整个空间运动的系统；独立的离域子系统；相倚的离域子系统。

2. 平动、转动、振动、电子运动、核运动；平动、转动、振动；电子运动、核运动；平动；转动、振动、电子运动、核运动。

3. 1个三维平动子，1个线型刚性转子和1个单维简谐振子；1个三维平动子，1个三维刚性转子和3n－6个单维简谐振子。

4. 3；3；3。

5. $\dfrac{h^2}{8mV^{2/3}}(n_x^2+n_y^2+n_z^2)$；$\dfrac{h^2}{8\pi^2 I}J(J+1)$；$(\upsilon+1/2)h\nu$。

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}		$m\,,V$	$\dfrac{3h^2}{8mV^{2/3}}$
转动能级 ε_{r}	$2J+1$	I	0
振动能级 ε_{V}	1	ν	$\dfrac{1}{2}h\nu$

6. 指粒子在各能级上的分布；540。

7. $\boldsymbol{N}!\prod_j \dfrac{\boldsymbol{g}_j^{N_j}}{\boldsymbol{N}_j!}$。

8. $\prod_j \dfrac{\boldsymbol{g}_j^{N_j}}{\boldsymbol{N}_j!}$；$\boldsymbol{g}_j >> \boldsymbol{N}_j$（温度不太低、密度不太高、粒子的质量不太小）。

9. 最概然分布；相对微观状态数较为显著的那些分布在一定误差范围内与最概然分布已无实际区别，故最概然分布代表一切可能的分布，系统的微观粒子的分布方式几乎不随时间变化。

10. （1）一定的宏观状态对应着巨大数目的微观状态，它们各按一定的概率出现；（2）宏观力学量是各微观状态相应微观量的统计平均值；（3）孤立系统中每一个微观状态出现的概率都相等$P_i=1/\varOmega$。

11. $\lim\limits_{N\to\infty}\left(\ln\omega_{\max}/\ln\varOmega\right)=1$　。

12. $\dfrac{N_i}{N}=\dfrac{g_i\mathrm{e}^{-\varepsilon_i/kT}}{q}$；平衡的独立子系统，对于独立的离域子系统还必须满足温度不太低、密度不太高、粒子质量不太小的条件。

13. $q=\sum_i g_i\mathrm{e}^{-\varepsilon_i/(kT)}$；$q=\sum_h \mathrm{e}^{-\varepsilon_h/(kT)}$；　$q_0=\sum_i g_i\mathrm{e}^{-(\varepsilon_i-\varepsilon_0)/(kT)}$；$q=q_0\mathrm{e}^{-\varepsilon_0/(kT)}$。

14. 粒子逃逸基态能级程度的度量；N个粒子均处于基态能级；1。

15. 子配分函数是相应各种运动形式的子配分函数之积；$q_{\mathrm{t}}q_{\mathrm{r}}q_{0\mathrm{v}}q_{0\mathrm{e}}q_{0\mathrm{n}}$。

16. $V\left(\dfrac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}$；$\dfrac{T}{\sigma\varTheta_{\mathrm{r}}}$；$\dfrac{\mathrm{e}^{-\varTheta_{\mathrm{v}}/(2T)}}{1-\mathrm{e}^{-\varTheta_{\mathrm{v}}/T}}$；$(1-\mathrm{e}^{-\varTheta_{\mathrm{v}}/T})^{-1}$；$g_{\mathrm{e},0}$；$g_{\mathrm{n},0}$；$q_{\mathrm{t}}$。

17. $\varTheta_{\mathrm{r}}=h^2/(8\pi^2 Ik)$；$\varTheta_{\mathrm{v}}=h\nu/k$；$q_{\mathrm{v}}=T/\varTheta_{\mathrm{v}}$；随着温度升高，多数分子处于激发态。

18. $E=NkT^2\left(\dfrac{\partial\ln q}{\partial T}\right)_{V,N}$；$3R/2$；$R$；$R$。室温下$T<<\varTheta_{\mathrm{v}}$，各种气体分子的振动几乎不激发，振动

自由度不开放，只有平动和转动的贡献。

19. $S=k\ln\Omega$；系统混乱程度的量度。

20. $S=Nk\ln q+NkT\left(\dfrac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N}$；$S=Nk\ln\dfrac{q}{N}+NkT\left(\dfrac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N}+Nk$。

21. 物质在升温或降温过程中所能“吞吐”的那部分熵，与分子热运动能相对应；平动、转动和振动。平动熵>转动熵>振动熵。

22. 当温度降低时，由于动力学上的障碍，这些物质的分子不能很快趋向有序排列，即高温时的随机排列被“冻结”，使部分热熵转变成不随温度变化的位形熵而残留在晶体内，量热法测不到这部分残余位形熵。

计算题

1. 解：$q=q_{\mathrm{t}}=V\left(\dfrac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}=\dfrac{nRT}{p}\left(\dfrac{2\pi MkT}{N_{\mathrm{A}}h^2}\right)^{3/2}$

$$=\frac{1\times 8.3145\times 298.2}{202650}\left[\frac{2\pi\times 39.944\times 10^{-3}\times 13.807\times 10^{-24}\times 298.2}{6.022\times 10^{23}\times\left(0.66262\times 10^{-33}\right)^2}\right]^{3/2}=2.987\times 10^{30}$$

2. 解： (1) $q=\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}=1\times e^0+3\times e^{-100/200}+5\times e^{-300/200}=1+1.82+1.12=3.94$

(2) $\dfrac{N_2}{N}=\dfrac{g_2e^{-\varepsilon_2/kT}}{q}=\dfrac{3e^{-100/200}}{3.94}=\dfrac{1.82}{3.94}=0.462$

(3) 当 $kT>>\varepsilon_i$ 时，$e^{-\varepsilon_i/kT}\to 1$，∴ $\dfrac{N_1}{N}:\dfrac{N_2}{N}:\dfrac{N_3}{N}=g_1:g_2:g_3=1:3:5$

3. 解：$V=\dfrac{RT}{p}=\left(\dfrac{8.3145\times 165.1}{101325}\right)\mathrm{m}^3=1.355\times 10^{-2}\,\mathrm{m}^3$

$$m=\left(\frac{131.3\times 10^{-3}}{6.022\times 10^{23}}\right)\mathrm{kg}=2.180\times 10^{-25}\,\mathrm{kg}$$

$$q=q_{\mathrm{t}}=V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}$$

$$=1.355\times 10^{-2}\times\left[\frac{2\pi\times 2.180\times 10^{-25}\times 13.807\times 10^{-24}\times 165.1}{\left(0.66262\times 10^{-33}\right)^2}\right]^{3/2}=8.127\times 10^{30}$$

$$S=nRT\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_V+nR\ln q+nR-nR\ln nL=nR\left(\frac{5}{2}+\ln q-\ln nL\right)$$

$$=\left[1\times 8.3145\times\left(\frac{5}{2}+\ln(8.127\times 10^{30})-\ln(1\times 6.022\times 10^{23})\right)\right]\mathrm{J\cdot K^{-1}}=157.3\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$