

华东理工大学《物理化学》(下) 单元测试卷 (二)

独立子系统的统计热力学

一、选择题 (每小题 1 分, 共 30 分)

1. 液态理想混合物属于_____。
A: 独立的离域子系统; B: 离域的相倚子系统; C: 独立的定域子系统
2. 晶体中的原子、分子或离子属于_____。
A: 独立的离域子系统; B: 离域的相倚子系统; C: 定域子系统
3. 以下属于独立的离域子系统是_____。
A: 绝对零度的晶体; B: 理想液体混合物; C: 理想气体的混合物
4. 平动能的最低能级等于_____。

$$\text{A: } \varepsilon_t = \frac{3h^2}{mV^{2/3}}; \text{ B: } 0; \text{ C: } \varepsilon_t = \frac{3h^2}{8mV^{2/3}}$$

5. 一平动子处于能量 $\varepsilon_t = \frac{7h^2}{4mV^{2/3}}$ 的能级上, 则该能级的简并度 $g_{t,i} =$ _____。
A: 6; B: 5; C: 4
6. NO 分子在转动的第一激发态上的简并度与其基态的简并度之比=_____。
A: 1; B: 2; C: 3
7. CO 分子在振动的第 k 能级比 $k-1$ 能级的能量高_____。
A: $0.2h\nu$; B: $0.5h\nu$; C: $h\nu$
8. 在不同能级中, 与系统体积有关的是_____。
A: 振动能级; B: 转动能级; C: 平动能级
9. 在不同能级中, 能级间隔相等的是_____。
A: 振动能级; B: 转动能级; C: 平动能级
10. 对于常温下的氮气, 以下说法正确的是_____。
A: 振动能级间隔最大; B: 转动能级间隔最大; C: 平动能级间隔最大
11. 在相同体积下, 子的质量越大, 平动能级间隔_____。
A: 不变; B: 越大; C: 越小
12. 体积越大, 平动能级间隔_____。
A: 不变; B: 越大; C: 越小
13. 子的转动惯量越大, 转动能级间隔_____。
A: 不变; B: 越大; C: 越小
14. 振动频率越大, 振动能级间隔_____。
A: 不变; B: 越大; C: 越小

15. 有七个独立的可区别的粒子, 分布在简并度为 1、3 和 2 的 $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2$ 三个能级中, 数目分别为 3 个、3 个和 1 个子, 问这一分布拥有多少微观状态等于_____。

16. 在含大量粒子的系统中, ω_{\max}/Ω 的值很小, $\ln\omega_{\max}/\ln\Omega$ 的值接近_____。
- A: 0; B: 1; C: 2
17. 在一般温度下, 分布在任一振动激发态的粒子数 N_v 与分布在振动基态的粒子数 N_0 的比值 N_v/N_0 _____。
- A: 小于 1; B: 等于 1; C: 大于 1
18. 在一般温度下, 分布在任一振动激发态的粒子数 N_v 与其相邻振动能级分布的粒子数 N_{v-1} 的比值 N_v/N_{v-1} _____。
- A: 小于 1; B: 等于 1; C: 大于 1
19. 对于双原子分子的转动、在一般温度下, 随着转动能级 J 的增加, 分布在 J 能级上的粒子数 N_J _____。
- A: 只能减小; B: 只能增加; C: 有可能先增加后减小而出现极值
20. 由 N 个粒子组成的热力学体系, 其粒子的两个能级为 $\varepsilon_1=0, \varepsilon_2=\varepsilon$, 相应的简并度为 g_1 和 g_2 , 该粒子的配分函数 q =_____。
- A: $g_1 + g_2 \exp(-\varepsilon/kT)$; B: $g_1 + g_2 \exp(\varepsilon/kT)$; C: $g_1 g_2 \exp(-\varepsilon/kT)$
21. 对于 N_2 , 当 $T \rightarrow \infty$ 时, $J=1$ 和 $J=0$ 能级上粒子数之比 N_1/N_0 =_____。
- A: 2; B: 3; C: 4
22. 已知基态能级是非简并的, 已知 400K 时, 双原子分子 AB 的 $q_0=1.02$, 则分布在基态能级上的粒子数 N_0 与总分子数 N 的比值_____。
- A: 0.98; B: 1; C: 1.02
23. 以下结论正确的是_____。
- A: $\left(\frac{\partial q_l}{\partial V}\right)_T \neq 0$; B: $\left(\frac{\partial q_r}{\partial V}\right)_T \neq 0$; C: $\left(\frac{\partial q_v}{\partial V}\right)_T \neq 0$
24. 在相同温度和体积下, 与 N_2 气体平动配分函数近似相等的气体是_____。
- A: CO; B: H_2 ; C: NO
25. A 与 B 分子的分子量之比 $M_A/M_B=4$, 在相同温度和体积下, 二者的平动配分函数之比 q_{tA}/q_{tB} =_____。
- A: 4; B: 8; C: 12
26. 在 298.15K 和 101.325kPa 时, 摩尔平动熵最大的气体是_____。
- A: H_2 ; B: CH_4 ; C: CO_2
27. 已知 N_2 和 CO 分子的转动温度 Θ_r 分别为 2.89K 和 2.78K。在相同温度下, N_2 和 CO 分子的转动配分函数的比值 $q_{r,N_2}/q_{r,CO}$ =_____。
- A: 0.381; B: 0.481; C: 0.581
28. 在 298.15K 和 101.325kPa 时, 与 N_2 摩尔平动熵近似相等的气体是_____。
- A: CO; B: CH_4 ; C: CO_2
29. 离域子系统的微观状态总数 $\Omega = e^L$, 则系统的熵 S 等于_____。

A: $0.5R$; B: R ; C: $1.5R$

30. 已知双原子分子 CO 和 N_2 的质量和转动惯量近似相同, 并且它们的振动对熵的贡献均很小, 则 25°C 时 S_{m,N_2}° _____ $S_{m,CO}^\circ$ 。

A: 大于; B: 等于; C: 小于

二、(每小题 5 分, 共 10 分)

1. 设有一极大数目三维自由平动子组成的粒子系统, 其体积 V 、粒子质量 m 与温度的关系为 $h^2/(8mV^{2/3}) = 0.100 kT$, 试计算处在能级 $14h^2/(8mV^{2/3})$ 与 $3h^2/(8mV^{2/3})$ 上的粒子数之比。
2. 分子 X 的两个能级是 $\varepsilon_1 = 6.1 \times 10^{-21} \text{J}$, $\varepsilon_2 = 8.4 \times 10^{-21} \text{J}$, 相应的简并度是 $g_1 = 3$, $g_2 = 5$ 。分别计算当温度为 300K 和 3000K 时, 由分子 X 组成的独立子系统中, 两个能级上分配的粒子数之比。

三、(此题总分 10 分)

已知 H_2 分子的摩尔质量 $M = 2.0 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 转动温度 $\Theta_r = 85.4 \text{K}$, 振动温度 $\Theta_v = 6100 \text{K}$ 。在温度 298.15K 时, 试计算:

1. 运动在 1m^3 立方体盒子里的 H_2 分子平动配分函数;
2. H_2 分子转动配分函数;
3. H_2 分子振动配分函数 q_{0v} ;
4. 处于第一振动激发态与振动基态的粒子数之比。

四、(此题总分 10 分)

已知某分子的振动能级间隔 $\Delta\varepsilon_v = 5.942 \times 10^{-20} \text{J}$ 。试计算:

1. 298K 时, 某一能级与其相邻较低能级上的分子数之比。
2. 若振动能级间隔为 $\Delta\varepsilon_v = 0.43 \times 10^{-20} \text{J}$, 温度仍为 298K , 请做与 (1) 同样的计算。
3. 由计算结果得出什么结论?

五、(此题总分 10 分)

独立的离域子系统的熵与配分函数的关系为 $S = Nk \ln(q/N) + U/T + Nk$, 证明:

$$A = -NkT \ln(q/N) - Nk, \quad G = -NkT \ln(q/N) - NkT + NkT(\partial \ln q / \partial \ln V)_{T,N}。$$

六、(此题总分 10 分)

已知独立的离域子系统的熵与配分函数的关系 $S = Nk \ln(q/N) + NkT(\partial \ln q / \partial T)_{V,N} + Nk$ 。

1. 证明单原子分子理想气体熵的计算式为: $S = \frac{5}{2} Nk + Nk \ln[(2\pi mkT)^{3/2} V h^{-3} N^{-1}]$ 。
2. 计算 Ar 在正常沸点下的摩尔熵, 已知 Ar 的正常沸点为 87.3K , 摩尔质量为 $39.95 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

七、(此题总分 10 分)

对 N 个粒子的定域子系统, 已知 $\ln \Omega = N \ln q + U/kT$, 请证明:

$$H = NkT[(\partial \ln q / \partial \ln T)_V + (\partial \ln q / \partial \ln V)_T]; U = NkT^2(\partial \ln q / \partial T)_V; G = -NkT[\ln q - (\partial \ln q / \partial \ln V)_T]$$

八、（此题总分 10 分）

对 1 mol 单原子分子理想气体，试用统计力学方法证明：在恒压条件下温度由 T_1 变化到 T_2 时的熵变是恒容条件下温度由 T_1 变化到 T_2 时熵变的 5/3 倍。