

## 第七章 统计热力学练习题

### 一、选择题

1. 玻耳兹曼熵定理一般不适用于: ( )  
(A) 独立子体系 (B) 理想气体  
(C) 量子气体 (D) 单个粒子
  
2. 非理想气体是: ( )  
(A) 独立的全同粒子体系  
(B) 相依的粒子体系  
(C) 独立的可别粒子体系  
(D) 定域的可别粒子体系
  
3. 下列各体系中属于独立粒子体系的是: ( )  
(A) 绝对零度的晶体  
(B) 理想液体混合物  
(C) 纯气体  
(D) 理想气体的混合物
  
4. 玻耳兹曼分布 \_\_\_\_\_.  
(A) 是最概然分布, 但不是平衡分布  
(B) 是平衡分布, 但不是最概然分布  
(C) 即是最概然分布, 又是平衡分布  
(D) 不是最概然分布, 也不是平衡分布
  
5. 对于近独立非定位体系, 在经典极限下能级分布  $D$  所拥有的微观状态数  $t$  为: ( )  
(A)  $t_n = N! \prod_i \frac{N_i^{g_i}}{N_i!}$  (B)  $t_n = N! \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{N_i!}$   
(C)  $t_n = N! \prod_i \frac{N_i^{g_i}}{N!}$  (D)  $t_n = N! \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{N!}$
  
6. 对于服从玻耳兹曼分布定律的体系, 其分布规律为: ( )  
(A) 能量最低的单个量子状态上的粒子数最多  
(B) 第一激发能级上的粒子数最多  
(C) 视体系的具体条件而定  
(D) 以上三答案都不对
  
7. 近独立定域粒子体系和经典极限下的非定域粒子体系的 ( )  
(A) 最概然分布公式不同  
(B) 最概然分布公式相同  
(C) 某一能量分布类型的微观状态数相同  
(D) 以粒子配分函数表示的热力学函数的统计表达式相同

8. 有 6 个独立的定位粒子，分布在三个粒子能级  $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2$  上，能级非简并，各能级上的分布数依次为  $N_0=3, N_1=2, N_2=1$ ，则此种分布的微态数在下列表示式中哪一种是错误的：( )

- (A)  $P_6^3 P_3^2 P_1^1$
- (B)  $C_6^3 C_3^2 C_1^1$
- (C)  $6!/3!2!1!$
- (D)  $\{6!/3!(6-3)!\} \{(3!/2!(3-2)!) \} \{1!/1!(1-1)!\}$

9. 在  $N$  个 NO 分子组成的晶体中，每个分子都有两种可能的排列方式，即 NO 和 ON，也可将晶体视为 NO 和 ON 的混合物，在 0K 时该体系的熵值：( )

- (A)  $S_0=0$
- (B)  $S_0=k\ln 2$
- (C)  $S_0=Nk\ln 2$
- (D)  $S_0=2k\ln N$

10. 假定某原子的电子态有两个主要能级，即基态和第一激发态，能级差为  $1.38 \times 10^{-21}$  J，其余能级可以忽略，基态是二重简并的。则在 100 K 时，第一激发态与基态上的原子数之比为：( )

- (A) 3
- (B) 0.184
- (C) 1
- (D) 0.01

11. 粒子的配分函数  $q$  是：( )

- (A) 一个粒子的
- (B) 对一个粒子的玻耳兹曼因子取和
- (C) 粒子的简并度和玻耳兹曼因子的乘积取和
- (D) 对一个粒子的所有可能状态的玻耳兹曼因子取和

12. 下列热力学函数的单粒子配分函数  $q$  统计表达式中，与体系的定位或非定位无关的是：( )

- (A)  $H$
- (B)  $S$
- (C)  $F$
- (D)  $G$

13. 热力学函数与分子配分函数的关系式对于定域粒子体系和离域粒子体系都相同的是：

( )

- (A)  $G, F, S$
- (B)  $U, H, S$
- (C)  $U, H, C_V$
- (D)  $H, G, C_V$

14. 关于配分函数，下面哪一点是不正确的：( )

- (A) 粒子的配分函数是一个粒子所有可能状态的玻耳兹曼因子之和
- (B) 并不是所有配分函数都无量纲
- (C) 粒子的配分函数只有在独立粒子体系中才有意义
- (D) 只有平动配分函数才与体系的压力有关

15. 在平动、转动、振动运动对热力学函数的贡献中，下述关系式中哪一个是错误的？( )

- (A)  $F_r = G_r$
- (B)  $U_v = H_v$
- (C)  $C_{V,v} = C_{p,v}$
- (D)  $C_{p,t} = C_V$

16. 某双原子分子 AB 取振动基态能量为零，在  $T$  时的振动配分函数为 1.02，则粒子分布在  $v=0$  的基态上的分布数  $N_0/N$  应为：( )

- (A) 1.02
- (B) 0
- (C) 1
- (D) 1/1.02

17. 在分子运动的各配分函数中与压力有关的是：( )

- (A) 电子运动的配分函数
- (B) 平均配分函数
- (C) 转动配分函数
- (D) 振动配分函数

18. 已知 I<sub>2</sub>(g)的基本振动频率  $\bar{v}=21\,420\text{ m}^{-1}$ ,  $k_B=1.38\times 10^{-23}\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $h=6.627\times 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s}$ ,  $c=3\times 10^8\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , 则 I<sub>2</sub>(g) 的振动特征温度  $\Theta_v$  为：( )

- (A)  $2.13\times 10^{14}\text{ K}$
- (B)  $1.03\times 10^8\text{ K}$
- (C) 308.5 K
- (D)  $3.23\times 10^3\text{ K}$

19. 已知 CO 的转动惯量  $I=1.45\times 10^{-26}\text{ kg}\cdot\text{m}^2$ , 则 CO 的转动特征温度为：( )

- (A) 0.36 K
- (B) 2.78 K
- (C)  $2.78\times 10^7\text{ K}$
- (D) 5.56 K

20. 气体CO和N<sub>2</sub>有相近的转动惯量和相对分子摩尔质量，在相同温度和压力时，两者平动和转动熵的大小为：( )

- (A)  $S_{t,m}(\text{CO})=S_{t,m}(\text{N}_2)$ ,  $S_{r,m}(\text{CO})>S_{r,m}(\text{N}_2)$
- (B)  $S_{t,m}(\text{CO})>S_{t,m}(\text{N}_2)$ ,  $S_{r,m}(\text{CO})>S_{r,m}(\text{N}_2)$
- (C)  $S_{t,m}(\text{CO})=S_{t,m}(\text{N}_2)$ ,  $S_{r,m}(\text{CO})<S_{r,m}(\text{N}_2)$
- (D)  $S_{t,m}(\text{CO})=S_{t,m}(\text{N}_2)$ ,  $S_{r,m}(\text{CO})=S_{r,m}(\text{N}_2)$

21. NH<sub>3</sub>分子的平动、转动、振动、自由度分别为：( )

- (A) 3, 2, 7
- (B) 3, 2, 6
- (C) 3, 3, 7
- (D) 3, 3, 6

22.  $\text{H}_2\text{O}$  分子气体在室温下振动运动时  $C_{V,m}$  的贡献可以忽略不计。则它的  $C_{p,m}/C_{V,m}$  值为 ( $\text{H}_2\text{O}$  可当作理想气体): ( )

- (A) 1.15      (B) 1.4  
(C) 1.7      (D) 1.33

23. 忽略  $\text{CO}$  和  $\text{N}_2$  的振动运动对熵的贡献差别。 $\text{N}_2$  和  $\text{CO}$  的摩尔熵的大小关系是: ( )

- (A)  $S_m(\text{CO}) > S_m(\text{N}_2)$   
(B)  $S_m(\text{CO}) < S_m(\text{N}_2)$   
(C)  $S_m(\text{CO}) = S_m(\text{N}_2)$   
(D) 无法确定

24. 三维平动子的平动能  $\varepsilon_i = 6h^2/(8mV^{2/3})$  能级的简并度为: ( )

- (A) 1    (B) 3    (C) 6    (D) 0

25. 一个体积为  $V$ 、粒子质量为  $m$  的离域子体系，其最低平动能级和其相邻能级的间隔是: ( )

- (A)  $h^2/(8mV^{2/3})$   
(B)  $3h^2/(8mV^{2/3})$   
(C)  $4h^2/(8mV^{2/3})$   
(D)  $9h^2/(8mV^{2/3})$

26. 玻耳兹曼熵定理一般不适用于: ( )

- (A) 独立子体系    (B) 理想气体  
(C) 量子气体    (D) 单个粒子

## 二、填空题

27. 当  $\text{Cl}_2$  第一振动激发态的能量等于  $kT$  时，振动对配分函数的贡献变得很重要。此时的温度为\_\_\_\_\_。(已知振动特征温度  $\Theta_v = 801.3 \text{ K}$ )

28. 当热力学体系的熵函数增加一个熵单位( $4.184 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ )时，体系的微态数将增加\_\_\_\_\_倍。

$$(k=1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1})$$

29.  $\text{CO}$  的转动惯量  $I=1.449 \times 10^{-45} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$ ，在  $25^\circ\text{C}$  时，转动能量为  $kT$  时的转动量子数  $J=$ \_\_\_\_\_。

$$(k=1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}, h=6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})$$

30. 已知 $\text{Cl}_2$ 的共价半径为  $1.988 \times 10^{-10} \text{ m}$ ,  $k=1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $h=6.6 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ,  $\text{Cl}$ 原子的相对摩尔质量为 35.0,  $^{35}\text{Cl}_2$ 的第一激发态的能量等于  $kT$  时转动运动对配分函数的贡献变得重要, 则此时的温度  $T=$  \_\_\_\_\_。
31. 已知  $\text{Cl}_2$  分子两原子间核间距  $r=1.987 \times 10^{-10} \text{ m}$ ,  $k=1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $h=6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ,  $\text{Cl}_2$  分子的转动能级间隔等于  $kT$  时的温度为 \_\_\_\_\_。
32. 1 mol 理想气体, 在 298 K 时, 已知分子的配分函数  $q = 1.6$ , 假定  $\varepsilon_0 = 0$ ,  $g_0 = 1$ , 则处于基态的分子数为 \_\_\_\_\_。
33.  $\text{I}_2$  分子的振动能级间隔为  $0.43 \times 10^{-20} \text{ J}$ , 在 25°C 时, 某一能级与其较低能级上分子数的比值  $N_{i+1}/N_i =$  \_\_\_\_\_。
34. 玻耳兹曼分布定律表达式为 \_\_\_\_\_。其适用条件为 \_\_\_\_\_。
35. 在 300 K 时, 由  $N$  个分子组成的理想气体。气体分子的能级  $\varepsilon_1 = 6.0 \times 10^{-21} \text{ J}$  相应的统计权重  $g_1 = 1$ , 能级  $\varepsilon_2 = 8.1 \times 10^{-21} \text{ J}$ , 统计权重  $g_2 = 3$ 。则这两个能级上分子数之比  $N_1/N_2 =$  \_\_\_\_\_。  
 $(k=1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1})$
36.  $\text{N}_2$  的振动频率  $\nu = 6.98 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ , 在 25°C 时,  $\nu = 1$  和  $\nu = 0$  能级上粒子数之比为  $N_{\nu=1}/N_{\nu=0} =$  \_\_\_\_\_。
37.  $\text{I}_2(\text{g})$  样品光谱的振动能级上分子的布居为  $N_{\nu=2}/N_{\nu=0} = 0.5414$  时, 体系的温度为 \_\_\_\_\_。(已知振动频率  $\nu = 6.39 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ,  $h=6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ,  $k=1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ )
38. 一粒子体系服从 Boltzmann 分布, 其能级均非简并, 能级间隔均为  $3.2 \times 10^{-20} \text{ J}$ ,  $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ , 则 300 K 时, 粒子占据基态的百分数  $N_0/N =$  \_\_\_\_\_。
39. 已知某一体系分子的电子态仅分布于基态和第一激发态。若以基态能级作为能量标度零点。并已知基态的简并度为  $g_0$ , 第一激发态的能量及简并度分别为  $\varepsilon_1$ ,  $g_1$ , 则分布于该两能级的分子数之比  $N_1/N_0 =$  \_\_\_\_\_。

40. 分子配分函数  $q$  的定义为 \_\_\_\_\_ 其适用条件为 \_\_\_\_\_ 。
41. 以粒子的配分函数  $q$  表达热力学函数  $F$  时，独立可别粒子体系的  $F = \underline{\hspace{2cm}}$  不可别粒子体系的  $F = \underline{\hspace{2cm}}$ ，用体系的配分函数  $Z$  表达时， $F = \underline{\hspace{2cm}}$  。
42. 一维平动配分函数  $f$  与温度  $T$  的关系是 \_\_\_\_\_，一维转动的配分函数  $f_r$  与  $T$  的关系是 \_\_\_\_\_，在  $T$  很高时，一维谐振子的配分函数与  $T$  的关系是 \_\_\_\_\_ 。
43. 一个分子的配分函数  $q$  在一定近似条件下可以分解为彼此独立的各种运动形式的配分函数的 \_\_\_\_\_，即  $q$  等于 \_\_\_\_\_ 。
44. 当两能级差  $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = kT$  时，则两能级上最概然分布时分子数之比  $N_2^*/N_1^*$  为：\_\_\_\_\_；当两能级差为  $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = kT$ ，且其简并度  $g_1=1, g_2=3$ ，则  $N_2^*/N_1^*$  为 \_\_\_\_\_ 。
45. 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  $g_2$ ，试写出该粒子的配分函数  $q = \underline{\hspace{2cm}}$  。
46. 被吸附在固体表面上的气体分子可看作二维气体，则此二维气体分子的平动配分函数  $q_{t,2d} = \underline{\hspace{2cm}}$ 。（已知固体表面积为  $A$ ）
47. 1 mol 纯物质的理想气体，设分子的某内部运动形式只有三种可能的能级，它们的能量和简并度分别为  $\varepsilon_1=0, g_1=1; \varepsilon_2/k=100 \text{ K}, g_2=3; \varepsilon_3/k=300 \text{ K}, g_3=5$ 。其中， $k$  为 Boltzmann 常数，则 200 K 时分子的配分函数  $q = \underline{\hspace{2cm}}$  。
48.  $^{18}\text{O}_2$  和  $^{16}\text{O}_2$  转动配分函数的比值为 \_\_\_\_\_ 。
49. 已知  $\text{I}_2(\text{g})$  的基本振动频率  $\Theta_v = 308.59 \text{ K}$ ，则在 300 K 时， $\text{I}_2(\text{g})$  的振动配分函数  $q_v = \underline{\hspace{2cm}}$ ，一个自由度的振动配分函数  $f_v = \underline{\hspace{2cm}}$  。
50. 双原子分子在温度很低时且选取振动基态能量为零，则振动配分函数值为 \_\_\_\_\_ 。
51. 晶体的爱因斯坦特征温度  $\Theta_R = \underline{\hspace{2cm}}$ ，其量纲为 \_\_\_\_\_ 。
52. CO 与  $\text{N}_2$  分子的质量  $m$  及转动温度特征温度  $\Theta_t$  基本相同，振动特征温度  $\Theta_v$  均大于 298 K，电子又都处于非简并的基态，但这两种气体的标准摩尔统计熵不同，则有  
 $S_m^\ominus(\text{CO}, 298.15 \text{ K}) - S_m^\ominus(\text{N}_2, 298.15 \text{ K}) = \underline{\hspace{2cm}}$ ，其依据为 \_\_\_\_\_ 。
53. 一个双原子分子的振动配分函数表示为  $\exp(-\Theta_v/2T)/[1-\exp(-\Theta_v/T)]$ ，振动是以 \_\_\_\_\_ 为能量零点的。若振动配分函数表示为  $1/[1-\exp(-\Theta_v/T)]$ ，振动是以 \_\_\_\_\_ 为能量零点的。