

夏学期第四次作业

1. 查数据确定 O₂ 在标准状态(1 bar, 298K)的摩尔熵。然后, 请计算其摩尔熵理论值以及与实验值的误差 (应小于 1%)。(注意 O₂ 的电子基态为三重简并)

解 先求 1 mol O₂ 的熵, 体积是 24.79 L。

平动配分函数 $f_{\text{平动}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V = 4.342 \times 10^{30}$, 平动熵 $S_{\text{平动}} = \frac{5}{2}Nk + Nk \ln \frac{f_{\text{平动}}}{N} = 152.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

转动配分函数 $f_{\text{转动}} = \frac{kT}{2hcB} = 72.07$, 转动熵 $S_{\text{转动}} = Nk + Nk \ln f_{\text{转动}} = 43.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

振动配分函数不近似, $f_{\text{振动}} = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}} = 1.0005$, 振动热能 $Q_{\text{振动}} = \frac{Nh\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} = 10.1 \text{ J}$, 振动熵 $S_{\text{振动}} = \frac{Q_{\text{振动}}}{T} + Nk \ln f_{\text{振动}} = 0.04 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

电子配分函数 $f_{\text{电子}} = g_{\text{基态}} = 3$, 电子熵 $S_{\text{电子}} = Nk \ln f_{\text{电子}} = 9.13 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

把各个运动模式的熵加起来, 就得到总熵。 $S = 205.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, 这是 1 mol O₂ 的熵, 因此摩尔熵 $S_m = 205.2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。相对误差小于 0.1%。

2. 查数据确定 H₂ 在标准状态(1 bar, 298K)的摩尔熵。然后, 请计算其摩尔熵理论值以及与实验值的误差 (应小于 1%)。(注意 H₂ 的转动能隙)

解 先求 1 mol H₂ 的熵, 体积是 24.79 L。

平动配分函数 $f_{\text{平动}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V = 6.789 \times 10^{28}$, 平动熵 $S_{\text{平动}} = \frac{5}{2}Nk + Nk \ln \frac{f_{\text{平动}}}{N} = 117.5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

H₂ 转动基本能隙与 kT 相当。用定义计算转动配分函数, $f_{\text{转动}} = \frac{1}{\alpha} \sum_J (2J+1)e^{-J(J+1)hcB/kT} = 1.880$, 转动热能 $Q_{\text{转动}} = \sum_J N_J \epsilon_J = 2231 \text{ J}$, 转动熵 $S_{\text{转动}} = \frac{Q_{\text{转动}}}{T} + Nk \ln f_{\text{转动}} = 12.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

振动熵比 O₂ 还小, 可以忽略, 也就是采用低温近似, $S_{\text{振动}} = 0$ 。

电子配分函数 $f_{\text{电子}} = g_{\text{基态}} = 1$, 电子熵 $S_{\text{电子}} = 0$ 。

把各个运动模式的熵加起来, 就得到总熵。 $S = 130.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, 这是 1 mol H₂ 的熵, 因此摩尔熵 $S_m = 130.2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。相对误差 -0.4%。

Excel 处理表格在后。

转动量子数	简并度	能级能量/J	玻尔兹曼因子	分子数	热能项/J
0	1	0	1	1.60186E+23	0
1	3	2.418E-21	1.667443181	2.671E+23	645.8487881
2	5	7.254E-21	0.858537704	1.37525E+23	997.6091689
3	7	1.4508E-20	0.206384357	3.30598E+22	479.6316475
4	9	2.418E-20	0.025324472	4.05662E+21	98.08897761
5	11	3.627E-20	0.001641873	2.63004E+20	9.539170019
6	13	5.0778E-20	5.72096E-05	9.16416E+18	0.465337474
配分函数 (未考虑对称因子)			3.759388796	热能/J	2231.18309
配分函数			1.879694398		

3. 请根据上次作业中乙烷分子的所有振动频率，计算各个频率在 300 K 下的熵。按照振动频率从大到小排列，理解我们上课所讲的熵源于分子在激发态的分布以及能隙的影响。

取 1 mol 乙烷分子，温度为 300 K。

振动频率 (cm ⁻¹)	第一激发态玻尔兹曼 因子	配分函数	熵 (J/(mol·K))	热能 (J/mol)	热能/ 熵
289	2.50E-01	1.3336022	6.22	1150.75	184.89
822	1.94E-02	1.0198076	0.81	193.75	239.78
995	8.47E-03	1.0085460	0.41	101.08	248.22
1190	3.33E-03	1.0033378	0.18	47.15	255.35
1379	1.34E-03	1.0013460	0.08	22.00	260.63
1388	1.29E-03	1.0012890	0.08	21.21	260.85
1468	8.77E-04	1.0008780	0.06	15.27	262.72
1469	8.73E-04	1.0008738	0.06	15.21	262.74
2896	9.32E-07	1.0000009	1.1*10 ⁻⁴	0.03	279.86
2954	7.06E-07	1.0000007	8.7*10 ⁻⁵	0.02	280.23
2969	6.57E-07	1.0000007	8.2*10 ⁻⁵	0.02	286.08
2985	6.08E-07	1.0000006	7.6*10 ⁻⁵	0.02	286.19

由数据可得，振动能隙对熵的影响更大。

4. (1) 计算 300K 时，1mol 氩气从 1L 压缩到 1ml 的熵变。你肯定会得到一个负熵，但对于这个数的大小可能没有太大的概念，请把这个熵变通过玻尔兹曼公式转换成两种状态的微观结构数（或权重）之比。从而判断气体自动压缩的可能性。

(2) 假设微观结构之间切换的间隔时间为 100ps，不考虑除了 1L 和 1mL 两种之外的宏观状态，计算要经过多长时间才能看到一次这样的气体自动收缩的“见鬼”事件。

解 (1) 从平动熵表达式得到熵变公式， $\Delta S = Nk \ln \frac{f_{\text{终}}}{f_{\text{始}}} = Nk \ln \frac{V_{\text{终}}}{V_{\text{始}}}$ 。代入数据，就得到 $\Delta S = -57.4 \text{ J/K}$ 。

把它转换为权重比， $\frac{W_{\text{终}}}{W_{\text{始}}} = e^{\Delta S/k} = e^{-4.16 \times 10^{24}}$ 。权重比等于概率比，这样小概率事件是几乎不可能发生的！

(2) 要切换 $e^{4.16 \times 10^{24}}$ 次微观结构才能观察到 1 次这样的事件，要等待的时间是 $e^{4.16 \times 10^{24}} \times 100 \text{ ps} = e^{4.16 \times 10^{24}} \text{ s} = 10^{1.81 \times 10^{24}} \text{ s}$ ！

5. 第四章课后习题 1

解 (1) 绝对零度时， $t = -273.15^\circ\text{C}$ ， $t_F = \frac{9}{5}t + 32 = -459.67^\circ\text{F}$ 。

(2) 当 $T = 0$ 时， $t_r = 0$ ； T 每升高 1 K， t_r 升高 $\frac{9}{5}^\circ\text{R}$ 。有了这两个条件，就得到 $t_r = \frac{9}{5}T$ 。

(3) $PV = nRT = nR \cdot \frac{5}{9}t_r = nR t_r$ ，所以 $R_r = \frac{5}{9}R = 4.619 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot ^\circ\text{R}^{-1}$ 。

玻尔兹曼常数 $k_r = R_r/N_A = 7.67 \times 10^{-24} \text{ J/}^\circ\text{R}$ 。

6. 第四章课后习题 2

解 从 CRC 物理化学手册中查询到以下数据：

物质	摩尔热容/(J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	密度/(g · cm ⁻³)
水	75.3	0.997
乙醇	112.3	0.789

因此，可求出水的热容 $C_{\text{水}} = 4.20 \text{ J/K}$ ，酒精的热容 $C_{\text{酒精}} = 0.385 \text{ J/K}$ ，整支温度计的热容 $C_{\text{温度计}} = 4C_{\text{酒精}} = 1.54 \text{ J/K}$ 。

温度计从 20℃ 到 30℃，得到的热 $q = C_{\text{温度计}} \Delta T = 15.4 \text{ J}$ 。这些热是水失去的，所以水改变的温度 $\Delta T = -q/C_{\text{水}} = -3.67 \text{ K}$ 。因此，测量前水的温度与温度计平衡读数之差为 3.67℃。