

# 夏学期第二次作业参考答案

## 浓度定律、配分函数

2024 年 5 月 12 日

**1** 太阳光中的氢原子暗线来自处于第一激发态的氢原子吸收的贡献，因此暗线的强度可以反映太阳表面的温度。我们来计算 300 K, 4000 K, 9000 K 这三个温度，每个温度下氢原子在第一激发态和基态分布的概率之比（即玻尔兹曼因子）。在氢原子总数不变的情况下，对比不同温度下氢原子暗线的强度变化。（注意氢原子第一激发态的简并度对权重的贡献）。

**解** 由于电子能隙很大，可以近似认为所有氢原子都处于基态。设所有氢原子处在基态，根据玻尔兹曼因子可以计算出氢原子在第一激发态和基态概率之比，考虑到氢原子第一激发态为 2s、2p（不考虑光谱选律），简并度为  $4 \times 2 = 8$ ；基态为 1s，简并度为  $1 \times 2 = 2$ ，基本能隙为 10.2 eV，有：

$$\begin{aligned}\left(\frac{P_1}{P_0}\right)_{T=300K} &= \frac{g_1}{g_0} e^{-(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)/kT} = 1.78 \times 10^{-171} \\ \left(\frac{P_1}{P_0}\right)_{T=4000K} &= \frac{g_1}{g_0} e^{-(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)/kT} = 5.65 \times 10^{-13} \\ \left(\frac{P_1}{P_0}\right)_{T=9000K} &= \frac{g_1}{g_0} e^{-(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)/kT} = 7.75 \times 10^{-6}\end{aligned}$$

由结果不难看出，随着温度升高，第一激发态的玻尔兹曼因子快速增大，第一激发态氢原子数目增加，暗线将会变得更暗。

**2** 离心管中有金纳米颗粒（直径为 5 nm），溶剂是甲苯。静止平衡后，底部的纳米晶的浓度相当于距底部 1 cm 高度处多少倍？为了把纳米金分离出来，我们打算使用离心机，请问需要多大的离心场加速度，才能使底部的纳米晶的浓度相当于距底部 1 cm 高度处的  $10^4$  倍？实验室离心旋转半径为 10 cm，计算需要多高的转速（单位统一到标准的 RPM）。温度为 300 K，金和甲苯的密度分别取 19.3 g/mL 和 0.87 g/mL。

**解** 体系达到静止平衡后，由于有重力场的作用，体系在重力方向上的分布满足玻尔兹曼分布，有：

$$\frac{c_1}{c_0} = \frac{P_1}{P_0} = \exp\left(-\frac{\Delta\rho V h}{kT} g\right) = 0.972$$

其中  $c_1$  和  $c_0$  分别表示高度为 1 cm 和底部金纳米颗粒的浓度， $P_1$  和  $P_0$  分别表示底部和高度为 1 cm 处金纳米颗粒的玻尔兹曼因子， $\Delta\rho$  为金纳米颗粒和溶剂的密度差， $V$  为金纳米颗粒的体积。易得  $c_0/c_1 = 1.03$ ，即底部浓度是高度为 1 cm 处浓度的 1.03 倍。在离心机中，有：

$$\begin{aligned}\frac{c'_1}{c'_0} &= \exp\left(-\frac{\Delta\rho V h}{kT} g'\right) = 10^{-4} \\ g' &= -\frac{kT}{\Delta\rho V h} \ln 10^{-4} = 3163 \text{ m/s}^2\end{aligned}$$

将旋转半径  $r = 0.1 \text{ m}$  代入向心加速度公式  $g' = (2\pi n)^2 r$ ，求得  $n = 28.3 \text{ s}^{-1} = 1698 \text{ rpm}$ 。

**3** 在证明配分函数加和性时，我们把求和与求积做了一个调换。尽管这违背了代数“先算乘除后算加减”的原则，但在这个具体情况下是完全合理的。请用一个含有两种独立能量序列 ( $\varepsilon^1$  和  $\varepsilon^2$ ) 的简单模型系统验证这个结论。为了方便，我们假定  $\varepsilon^1$  一共只有 3 个不同的量子能级，而  $\varepsilon^2$  则有 2 个不同的量子能级。

**解** 不妨设  $\varepsilon^1$  的能级为  $E_1, E_2, E_3$ ,  $\varepsilon^2$  的能级为  $E'_1, E'_2$ 。那么体系总能级结构应该包含能量  $E_1 + E'_1, E_1 + E'_2, E_2 + E'_1, E_2 + E'_2, E_3 + E'_1, E_3 + E'_2$ 。则  $\varepsilon^1, \varepsilon^2$  和体系总配分函数分别为：

$$\begin{aligned} f_1 &= \sum_{i=1}^3 \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_3}{kT}\right), f_2 = \sum_{i=1}^2 \exp\left(-\frac{E'_i}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{E'_1}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E'_2}{kT}\right) \\ f &= \exp\left(-\frac{E_1 + E'_1}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_1 + E'_2}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_2 + E'_1}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_2 + E'_2}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_3 + E'_1}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_3 + E'_2}{kT}\right) \\ &= f_1 f_2 \end{aligned}$$

在证明配分函数加和性时，尽管把求和与求积做了一个调换，违背了代数“先算乘除后算加减”的原则，但在这个**遍历所有能级**的具体情况下是完全合理的。

**4** 假设在  $1 \text{ cm}^3$  的立方体空间内有  $10^{12}$  个 Na 原子蒸汽，计算室温下处于平动基态的 Na 原子数目。由于配分函数很大，你可能会看到一个小于 1 的数字，思考这个数字代表的意义。

**解** 根据配分函数的定义，有：

$$f = \frac{1}{P(0)} = \sum_{i=0}^n \exp(-E_i/kT)$$

考虑到平动配分函数：

$$f_{\text{trans}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V = 1.07 \times 10^{26}$$

其中  $m$  是钠原子质量， $V$  是自由平动空间的体积，结合上述两式可以求得平动基态的 Na 原子数目：

$$N(0) = NP(0) = N/f_{\text{trans}} = 9.36 \times 10^{-15}$$

这是一个远远小于一的数字，这代表绝大部分时间没有钠原子处于基态，这是平动能隙非常小导致的。

**5** 当温度极低的时候，有一部分粒子将会凝聚到平动基态能级上，这些粒子会形成气态、超流性物态，表现出相干的宏观量子状态，称为物质的第五态，这就是好几次拿到诺贝尔奖的著名的玻色爱因斯坦凝聚，比喻“让无数原子‘齐声歌唱’”。请估算一下让  $10^3$  个 Na 原子“齐声歌唱”需要的温度。看到这个温度就能体会实验上观察到这个现象的不易。

**解** 已知基态钠原子的数量，可以求得平动配分函数：

$$f_{\text{trans}} = N/N(0) = 1.0 \times 10^9$$

根据平动配分函数表达式  $f_{\text{trans}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V$ ，可以反解出此时的温度：

$$T = \frac{h^2}{2\pi mk} \left(\frac{f_{\text{trans}}}{V}\right)^{2/3} = 1.33 \times 10^{-9} \text{ K}$$

这是一个接近绝对零度的温度，从如此低的温度不难看出发生玻色爱因斯坦凝聚的困难。

6 通过分子的转动光谱可以知道遥远星体上的气体温度。以 CO 分子为例，根据定义，分别计算 3 K，10 K 和 20 K 下，CO 分子的转动配分函数和在不同转动能级（ $J = 0, 1, 2, 3, 4$  要取到多少自己考虑）分布的概率，在同一个图中画出不同温度下在不同能级上的分布图并进行对比。（注意转动能级的简并度对权重的贡献）

解 从 CCCBDB 查得一氧化碳转动常数  $B = 1.92253 \text{ cm}^{-1}$ ，转动能级的能量为  $E_J = J(J + 1)hcB$ ，其中  $B$  为转动常数。注意到转动能级的简并度为  $2J + 1$ ，因此第  $J$  个量子数对应能级的玻尔兹曼因子为：

$$\text{Boltzmann}_J = (2J + 1) \exp\left(-\frac{E_J}{kT}\right) = (2J + 1) \exp\left(-\frac{J(J + 1)hcB}{kT}\right)$$

计算配分函数的值 (取到  $J = 14$ ):  $f_{3K} = 1.494, f_{10K} = 3.968, f_{20K} = 7.573$

$J$	$E_{\text{rotate}}/\text{eV}$	Boltzmann <sub>3K</sub>	Boltzmann <sub>10K</sub>	Boltzmann <sub>20K</sub>
0	0.000000	1.000000	1.000000	1.000000
1	0.000477	0.474521	1.725288	2.275052
2	0.001430	0.019787	0.951022	2.180622
3	0.002860	0.000110	0.253244	1.331431
4	0.004767	0.000000	0.035616	0.566166
5	0.007151	0.000000	0.002738	0.173558
6	0.010011	0.000000	0.000117	0.039014
7	0.013348	0.000000	0.000003	0.006493
8	0.017162	0.000000	0.000000	0.000805
9	0.021453	0.000000	0.000000	0.000075
10	0.026220	0.000000	0.000000	0.000005
11	0.031464	0.000000	0.000000	0.000000

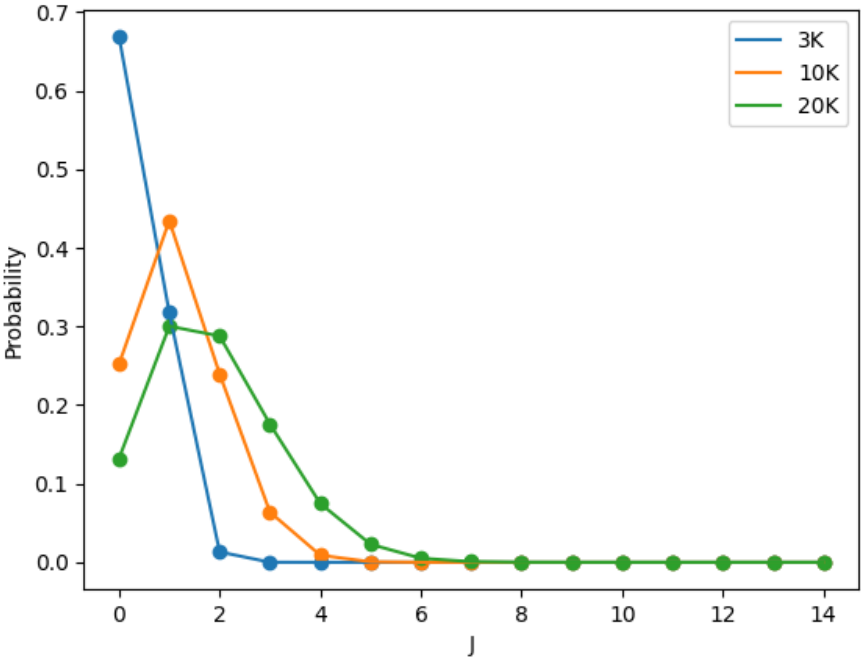


图 1 CO 分子在不同温度下的转动能级分布

从图中可以看出，随着温度的升高，转动能级的分布图逐渐向高能级转移。此外，由于简并度的影响，转动能级分布的最大值并不总是出现在基态，而是随着温度的增加逐渐向高能级移动。