

# Quiz 1

学号\_\_\_\_\_ 姓名\_\_\_\_\_ (8分)

2024年5月4日

选择题（每小题2分。请从题中所给的四个选项中选出最佳的一个选项。）

1 能量换算在我们的课程中是一个非常重要的技能，常见表示能量的单位有 kJ/mol、eV、 $\text{cm}^{-1}$ （波数）和 nm（波长）等。请问下列能量值比 1 eV 更小的是（这里的波数和波长都是对于电磁波而言）：

- A. 1500 nm                      B.  $9000 \text{ cm}^{-1}$                       C.  $100 \text{ kJ/mol}$                       D.  $1.702 \times 10^{-19} \text{ J}$

解 A。A 选项对应能量为  $h\frac{c}{\lambda} = 0.827 \text{ eV}$ ，小于 1 eV；B 选项对应能量为  $hc\tilde{\nu} = 1.117 \text{ eV}$ ；C 选项对应能量为  $\frac{E}{N_{\text{A}}} = \frac{100 \times 1000 \text{ J/mol}}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1.602 \times 10^{-19} \text{ J/eV}} = 1.037 \text{ eV}$ ；D 选项 1.062 eV。

2 对于甲烷分子而言，下列哪些说法是正确的？

- A. 甲烷分子在三个主转轴上转动惯量不相同  
B. 单个气态甲烷分子有 10 个振动自由度  
C. 液态甲烷分子的自由平动和转动会受到限制  
D. 一些甲烷分子的聚集体，总（核运动）量子自由度和相态有关

解 C。A 选项错误，甲烷分子是正四面体结构，三个主转轴上的转动惯量相同，可以在 CCCBDB 上查到甲烷转动的三个转动常数；B 选项错误，甲烷不是线性分子，有三个转动自由度，因此单个甲烷分子只有 9 个振动自由度；C 选项正确，液态甲烷分子的自由平动和转动会受到其他甲烷分子限制，气体分子的自由平动和转动自由度会转化为类振动；D 选项错误，甲烷分子聚集体的总运动自由度和相态无关，都是总原子数  $\times 3$ 。

3 下列有关几类自由度的说法错误的是：

- A. 处于平动基态的分子仍具有大于零的平动能，一般而言平动基本能隙远小于转动和振动  
B. 分子转动基态能不为零，转动相邻两能级之间的能隙随转动量子数  $J$  变化而变化  
C. 分子振动基态能不为零，谐振子模型下振动相邻两能级之间的能隙不随振动量子数  $v$  变化而变化  
D. 电子自由度的能隙往往很大，但也不排除存在某些电子自由度能隙较小的情况

解 B。A 选项：气态分子的平动基态能不为零，平动基本能隙远小于转动和振动。B 选项：分子转动量子数可以取到 0，转动能级差  $\Delta\epsilon_J = (J+1)(J+2) - J(J+1) = 2(J+1)$ （较低能级转动量子数为  $J$ ）。C 选项：分子振动基态能不为零，存在振动基态能。谐振子模型下振动能公式为  $\epsilon_v = (v + 1/2)h\nu$ ，能级差总是  $h\nu$ ，与振动量子数无关。D 选项：电子自由度的能隙往往很大，但也不排除存在某些电子自由度能隙较小的情况，例如二噻吩的构象翻转。一些具有单电子的原子和分子也有这样的情况，比如 B 原子、N 原子、NO 等（CCCBDB）。

4 假设西 1-102 教室中的空气可视为理想气体且分子彼此间不相互碰撞，则教室内一个氧气分子的平动第一激发态简并度为：

- A. 1                      B. 2                      C. 3                      D. 6

解 A。在理想气体情况下气体分子间无相互作用，忽略分子间碰撞，则单个氧气分子在教室内的运动可以抽象为三维无限深势阱。由于教室并不是正方体，其三边长度不同，因此平动第一激发态简并度为 1。

5 假设有 2 个 Au 原子和 2 个 Ag 原子，分为平均的两堆（记为左堆、右堆），以下说法错误的是：

- A. 宏观状态“左堆、右堆各有一个 Au 原子”概率最高，权重为 4  
B. 宏观状态“左堆、右堆各有一个 Au 原子”对应的某个微观结构出现概率更高  
C. 典型宏观系统（不是题干中的 4 原子系统）的宏观状态通常对应多个微观结构  
D. 存在仅有一种微观结构对应的宏观状态

解 B。A 选项：总共有 3 个宏观状态，A 选项的宏观状态权重  $W = \left(\frac{2!}{1! \times 1!}\right)^2 = 4$ ，权重最大，出现概率最高。其他宏观状态权重都是 1。B 选项：在统计假设中每个微观结构出现的概率是相同的，导致宏观状态出现的概率不同是因为每个宏观状态对应不同数量的微观结构。C 选项：对于典型宏观系统（分子数通常在  $10^{23}$  级别）而言，其宏观状态往往对应超多个微观结构。D 选项：“左边金原子百分数为 100%”是一个这样的宏观状态。

6 下列对分子量子自由度的说法，正确的是

- A. 粉笔中的一个  $\text{Ca}^{2+}$  离子，平动自由度为 3  
B. 教室空气中的一个  $\text{CO}_2$  分子，转动自由度为 3  
C. 太空中，神州十八号中的一根铁针（视为大分子，原子数  $N$ ），振动自由度是  $3N - 6$   
D. 不受限的硬脂酸（ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ ）分子具有分子内转动，这是转动自由度的一种

解 C。A 选项：固体中的分子（原子、离子统称分子）平动受到限制，失去所有平动自由度。B 选项：空气中的  $\text{CO}_2$  分子转动不受限，但  $\text{CO}_2$  是线性分子，转动自由度为 2。C 选项：铁针是非线性分子，且在宇宙飞船中不受限，有平动和转动自由度，振动自由度是  $3N - 6$ 。D 选项：硬脂酸具有长碳氢链，有分子内转动，但这是一种振动模式，或振动自由度。

7  $\text{CO}_2$ （转动常数为  $B$ ）的转动拉曼光谱显示一系列等间距谱线，它们对应转动量子数  $J = 0 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 4, 4 \rightarrow 6, \dots$  的能级跃迁<sup>[1]</sup>。这些谱线的间距是（用能量表示）

- A.  $2hcB$                       B.  $4hcB$                       C.  $6hcB$                       D.  $8hcB$

解 D。 $J = 0, 2, 4, 6$  的转动能级能量分别为  $\varepsilon = 0, 6hcB, 20hcB, 42hcB$ ，能级跃迁谱线能量对应能级能量差， $J = 0 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 4, 4 \rightarrow 6$  分别是  $\Delta\varepsilon = 6hcB, 14hcB, 22hcB$ 。这些谱线的间距是  $8hcB$ 。

8 对下列分子的平动基本能隙从小到大排序

- ① 1L 立方箱子中的一个不受限的  $1\text{mm}^2$  单层石墨烯片  
② 宇宙中的一个  $\text{H}_2$  分子  
③ 西 1-102 教室里的一个  $\text{N}_2$  分子  
④ 西 1-102 教室里的一个  $\text{O}_2$  分子

- A. ①③④②                      B. ④③①②                      C. ②③④①                      D. ②①④③

解 D。平动基本能隙  $\Delta\varepsilon_{\text{平动}} = \frac{3h^2}{8ma^2}$ ,  $m$  是分子质量,  $a$  是最短边长。① 边长比 ④ 小 2 个数量级, 质量却大了 13 个数量级, 基本能隙更小。

9 1 L 立方箱中的一个不受限的氧气分子, 对不同量子自由度的基态能和基本能隙排序正确的是

- A. 基态能: 平动 < 转动 < 振动      B. 基态能: 转动 < 平动 < 振动  
C. 基本能隙: 电子 < 振动 < 转动 < 平动      D. 基本能隙: 平动  $\approx$  转动 < 振动 < 电子

解 B。平动基态能  $\frac{3h^2}{8mV^{2/3}} = 1.93 \times 10^{-21} \text{ eV}$ , 转动基态能 0, 振动基态能  $\frac{1}{2}h\nu = 0.0965 \text{ eV}$ 。基态能: 转动 < 平动 < 振动。平动基本能隙  $\frac{3h^2}{8mV^{2/3}} = 1.93 \times 10^{-21} \text{ eV}$ , 转动基本能隙  $2hcB = 0.178 \text{ meV}$ , 振动基本能隙  $h\nu = 0.193 \text{ eV}$ , 电子基本能隙很大, 是  $0.982 \text{ eV}$  (CCCBDB)。基本能隙: 平动 < 转动 < 振动 < 电子。

10 40 个金原子和 60 个银原子形成的合金, 分成原子数相等的左右两部分, 等概率假定和遍历假定适用。左边金原子百分数等于左边金原子数除以金原子总数。下列说法正确的是

- A. 宏观状态“左边金原子百分数为 10%”的权重  $W = (\frac{50!}{4! \times 46!})^2$   
B. 对合金进行 1 秒的测量, 得到“左边金原子百分数为 50%”的结果, 那么这段时间内多次出现且仅出现了所有这个宏观状态对应的微观结构。  
C. 最可几宏观状态是“左边金原子百分数为 50%”, 在系统中占据极大的统治地位, 其他宏观状态几乎不出现  
D. “左边金原子百分数为 50%”的某个微观结构和“左边金原子百分数为 100%”的某个微观结构出现概率相等

解 D。A 选项, 宏观状态“左边金原子百分数为 10%”的权重  $W = \frac{50!}{4! \times 46!} \times \frac{50!}{36! \times 14!}$ 。B 选项, 根据遍历假设, 宏观时间内多次出现了所有可能的微观结构。C 选项, 只有 100 个原子的合金, 最可几分布不占统治地位, 至少要  $10^6$  个原子才有这样的效果。D 选项, 根据等概率假定, 它们相等。

A 卷: 1、6、7、3、9、5。答案: ACDBBB。

B 卷: 1、2、4、8、9、10。答案: ACADBBD。

## 参考文献

- [1] W. V. Houston and C. M. Lewis. Rotational Raman Spectrum of  $\text{CO}_2$ . *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 17(4):229–231, April 1931.