

1. 我们总是强调电子能隙一般都很大，电子熵一般为零。但也有一些能隙比较小的特殊情况，比如分子不同构型之间的转化，请解答第二章课后习题 12 和习题 13。

解：我们以占比更多的酮式为基态，概率为 P_0 ，烯醇式概率为 P_1 ，可通过玻尔兹曼分布得到下式： $P_1/P_0 = e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}$ 。简单计算可得 $\Delta\varepsilon = 3.51 \times 10^{-21} \text{ J} = 0.022 \text{ eV}$ 。

当 $T = 400 \text{ K}$ 时， $P_1/P_0 = e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} = 0.530$ ，因为 $P_1 + P_0 = 1$ ，所以 $P_1 = 0.34$ ， $P_0 = 0.654$ 。

当 $T = 200 \text{ K}$ 时， $P_1/P_0 = e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} = 0.280$ ，所以 $P_1 = 0.219$ ， $P_0 = 0.781$ 。

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: round per minute）。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：金纳米颗粒的体积 $V = \frac{4}{3}\pi r^3 = 6.545 \times 10^{-26} \text{ m}^3$ ；金和甲苯的密度差为 $\Delta\rho = 18.43 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 。

在静止平衡时，只有重力作用，所以 $\frac{c(\text{底})}{c(1 \text{ cm})} = e^{\frac{\Delta\rho V g h}{kT}} = 1.029$ 。

当 $\frac{c(\text{底})}{c(1 \text{ cm})} = e^{\frac{\Delta\rho V G h}{kT}} = 10^4$ 时， $G = 3162 \text{ m/s}^2$ 。又由 $G = \omega^2 r$ ， $\omega = 2\pi n$ 得，转速 $n = 28.30 \text{ s}^{-1} = 1698 \text{ RPM}$ 。

3. （第三章课后习题 1）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（ ε^1 和 ε^2 ）的简单模型系统验证这个结论。为了方便，我们假定一共只有 3 个不同的量子能级，而 ε^2 则有 2 个不同的量子能级。

解：由于 ε^1 和 ε^2 是互相独立的，所以可以将两种独立能量序列组合形成 6 个总量子能级，故

而总配分函数 $f = \sum_{i,j=0,0}^{i,j=2,3} e^{-\frac{\Delta\varepsilon_{i,j}}{kT}}$ ，其中 $\Delta\varepsilon_{i,j}$ 表示 ε^1 为第 i 个量子能级、 ε^2 为第 j 个量子能级和 ε^1 、 ε^2 都为基态量子能级的能量差。

再分别列出 ε^1 和 ε^2 的配分函数 $f_1 = \sum_{i=0}^2 e^{-\frac{\Delta\varepsilon_i}{kT}}$ 和 $f_2 = \sum_{j=0}^1 e^{-\frac{\Delta\varepsilon_j}{kT}}$ ，其中的 $\Delta\varepsilon_i + \Delta\varepsilon_j =$

$\Delta\varepsilon_{i,j}$ (由于 ε^1 和 ε^2 是互相独立的)。再将 f_1 与 f_2 进行多项式相乘, 不难发现结果与 f 是相同的。

4. 假设在 1cm^3 的立方体空间内有 10^{12} 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: 平动配分函数 $f = \frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3} (kT)^{3/2} V = 1.08 \times 10^{26}$, 所以平动基态的 Na 原子个数为 $N_0 = N/f = 9.28 \times 10^{-15}$ 。

这个小于 1 的钠原子数目表示着, 在室温下, 大部分 Na 原子没有处于平动的基态上, 此时, 能量最低原理不适用。

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: 此题应依照第 4 题的题干叙述。

若要使得 10^{12} 个 Na 原子中的 10^3 个 Na 原子“齐声歌唱”, 则 $P_0 = 1/f = 10^{-9}$, 所以解 $f = \frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3} (kT)^{3/2} V = 10^9$ 可得, $T = 1.33 \times 10^{-9} \text{ K}$ 。

6. 请查数据确定乙烷分子的所有振动频率。然后, 请计算各个频率在 300 K 下的第一激发态的玻尔兹曼因子, 配分函数和热能。按照振动频率从大到小排列, 思考一下热能与能隙的关系, 是否符合能量均分原理。

解: 在 CCCBDB 可以查得, 乙烷分子的所有振动频率如下。

Symmetry	振动波数/ cm^{-1}	Description
A_{1u}	289	torsion
E_u	822	CH_3 rock
A_{1g}	995	CC stretch
E_g	1190	CH_3 rock
A_{2u}	1379	CH_3 s-deform
A_{1g}	1388	CH_3 s-deform
E_g	1468	CH_3 d-deform
E_u	1469	CH_3 d-deform

A _{2u}	2896	CH ₃ s-stretch
A _{1g}	2954	CH ₃ s-stretch
E _g	2969	CH ₃ d-stretch
E _u	2985	CH ₃ d-stretch

对一个乙烷分子而言，其玻尔兹曼因子等数值如下所示。

振动波数/cm ⁻¹	能隙大小/J	玻尔兹曼因子	配分函数	热能
289	5.745E-21	2.498E-01	1.333042623	1.913E-21
822	1.634E-20	1.935E-02	1.019735378	3.225E-22
995	1.975E-20	8.437E-03	1.008508731	1.683E-22
1190	2.365E-20	3.309E-03	1.003320464	7.854E-23
1379	2.741E-20	1.336E-03	1.001337886	3.667E-23
1388	2.759E-20	1.280E-03	1.001281258	3.535E-23
1468	2.918E-20	8.716E-04	1.000872409	2.546E-23
1469	2.920E-20	8.675E-04	1.000868229	2.535E-23
2896	5.756E-20	9.206E-07	1.000000921	5.299E-26
2954	5.872E-20	6.969E-07	1.000000697	4.092E-26
2969	5.902E-20	6.485E-07	1.000000648	3.827E-26
2985	5.934E-20	6.006E-07	1.000000601	3.563E-26

热能与能隙大小是呈负相关的，这可以从热能的定义中得到。当能隙较小时，乙烷可以分布到除基态以外的激发态，这部分激发态所拥有的能量便是热能。故而能隙相对于室温越小，乙烷就越容易在室温下激发到激发态，使得热能越大。

能量均分原理是指对某种运动而言，每个自由度上的平均热能都为 $\frac{1}{2}kT$ ，而这种运动的能量表达式应当包含位移或速度的二次项（例如动能中， $E = \frac{1}{2}mv^2$ ；势能， $E = \frac{1}{2}kx^2$ ）。而对于振动而言，其既包含动能也有势能，所以一个自由度上的振动热能为 $kT = 4.142 \times 10^{-21} J$ 。然而上述理论数值和表中的实际数值相比相差较远。这是由于能量均分原理一般在高温近似下（即 $kT \gg hv$ ）才可成立。