

# 夏学期第三次作业参考答案

## 分子性质与宏观可观测量、热现象与热力学

2024 年 5 月 22 日

1 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、热能和熵。按照振动频率从大到小排列，思考一下热能、熵这两个宏观性质与能隙的关系。

表 1 乙烷的振动模式和频率

模式序号	对称性	频率 ( $\text{cm}^{-1}$ )	描述
1	$A_{1g}$	2954	$\text{CH}_3$ 对称伸缩
2	$A_{1g}$	1388	$\text{CH}_3$ 对称弯曲
3	$A_{1g}$	995	CC 伸缩
4	$A_{1u}$	289	分子内转动
5	$A_{2u}$	2896	$\text{CH}_3$ 对称伸缩
6	$A_{2u}$	1379	$\text{CH}_3$ 对称弯曲
7	$E_g$	2969	$\text{CH}_3$ 不对称伸缩
8	$E_g$	1468	$\text{CH}_3$ 不对称弯曲
9	$E_g$	1190	$\text{CH}_3$ 摇摆
10	$E_u$	2985	$\text{CH}_3$ 不对称伸缩
11	$E_u$	1469	$\text{CH}_3$ 不对称弯曲
12	$E_u$	822	$\text{CH}_3$ 摇摆

解 从 CCCBDB (或 NIST) 中查到乙烷的振动模式和频率如表 1 所示，按对称性分组排列。将它们按频率从大到小排列，并计算第一激发态的玻尔兹曼因子、配分函数、热能和熵，得到表 2。乙烷的物质的量取 1 mol。

直接使用公式即可完成这些热力学性质的计算。玻尔兹曼因子

$$\frac{p(1)}{p(0)} = e^{-hc\tilde{\nu}/kT},$$

配分函数

$$f = \frac{1}{1 - e^{-hc\tilde{\nu}/kT}},$$

热能

$$Q = \frac{Nhc\tilde{\nu}}{e^{hc\tilde{\nu}/kT} - 1},$$

表 2 乙烷的振动频率和热力学性质

频率 (cm <sup>-1</sup> )	玻尔兹曼因子	配分函数	热能 (J)	熵 (J/K)
2985	$6.06 \times 10^{-7}$	1.000	$2.17 \times 10^{-2}$	$7.72 \times 10^{-5}$
2969	$6.55 \times 10^{-7}$	1.000	$2.33 \times 10^{-2}$	$8.30 \times 10^{-5}$
2954	$7.04 \times 10^{-7}$	1.000	$2.49 \times 10^{-2}$	$8.87 \times 10^{-5}$
2896	$9.29 \times 10^{-7}$	1.000	$3.22 \times 10^{-2}$	$1.15 \times 10^{-4}$
1469	$8.72 \times 10^{-4}$	1.001	15.3	$5.84 \times 10^{-2}$
1468	$8.76 \times 10^{-4}$	1.001	15.4	$5.86 \times 10^{-2}$
1388	$1.29 \times 10^{-3}$	1.001	21.4	$8.19 \times 10^{-2}$
1379	$1.34 \times 10^{-3}$	1.001	22.2	$8.51 \times 10^{-2}$
1190	$3.32 \times 10^{-3}$	1.003	47.5	0.186
995	$8.46 \times 10^{-3}$	1.009	102	0.409
822	$1.94 \times 10^{-2}$	1.020	195	0.812
289	0.250	1.333	1153	6.24

熵

$$S = \frac{Q}{T} + Nk \ln \ell.$$

热能和熵的大小是和能隙有关的。如果能隙非常大（常规振动模式），那么分子在激发态上几乎没有分布，几乎全分布在基态，热能和熵都几乎等于 0。如果能隙比较小（如分子内转动），那么分子在激发态上有可观的分布，热能和熵都比较大。

**提示** 如果要用这些振动模式的热力学性质计算分子或分子聚集体的性质，需要注意，对称性 E 的振动模式简并度是 2。也就是说，这些振动模式的配分函数要平方，热能和熵要乘 2。

**2** 查数据确定 O<sub>2</sub> 在标准状态（1 bar，298 K）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 O<sub>2</sub> 的电子基态为三重简并）

**解** 在 CRC 物理化学手册上查到 298.15 K 下 O<sub>2</sub> 的标准摩尔熵是 205.2 J · mol<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup>。下面计算 1 mol O<sub>2</sub> 的熵。

（1）平动。在 1 bar，298.15 K 下的 1 mol O<sub>2</sub> 体积等于 24.79 L = 0.02479 m<sup>3</sup>。平动配分函数

$$\ell_{\text{平动}} = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V = 4.342 \times 10^{30},$$

平动热能

$$Q_{\text{平动}} = \frac{3}{2} NkT = 3718 \text{ J},$$

平动熵用离域子熵计算公式，

$$S_{\text{平动}} = \frac{Q_{\text{平动}}}{T} + Nk \ln \frac{e\ell_{\text{平动}}}{N} = \frac{5}{2} Nk + Nk \ln \frac{\ell_{\text{平动}}}{N} = 152.1 \text{ J/K}.$$

(2) 转动。在 CCCBDB 上查到  $\text{O}_2$  的转动常数  $B = 1.43768 \text{ cm}^{-1}$ ，可以使用积分近似。转动配分函数需要除以对称因子  $\alpha = 2$ ，

$$f_{\text{转动}} = \frac{kT}{\alpha hcB} = 72.07.$$

转动热能

$$Q_{\text{转动}} = NkT = 2479 \text{ J},$$

转动熵用定域子熵计算公式，

$$S_{\text{转动}} = \frac{Q_{\text{转动}}}{T} + Nk \ln f_{\text{转动}} = Nk + Nk \ln f_{\text{转动}} = 43.88 \text{ J/K}.$$

(3) 振动。在 CCCBDB 上查到  $\text{O}_2$  的振动频率（波数） $\tilde{\nu} = 1556 \text{ cm}^{-1}$ 。室温下，波数高于  $1000 \text{ cm}^{-1}$  的振动模式都可以采用低温近似，效果较好。也可以精确计算，下面进行精确计算。振动配分函数

$$f_{\text{振动}} = \frac{1}{1 - e^{-hc\tilde{\nu}/kT}} = 1.0005,$$

振动热能

$$Q_{\text{振动}} = \frac{Nhc\tilde{\nu}}{e^{hc\tilde{\nu}/kT} - 1} = 10.21 \text{ J},$$

振动熵用定域子熵计算公式，

$$S_{\text{振动}} = \frac{Q_{\text{振动}}}{T} + Nk \ln f_{\text{振动}} = 3.880 \times 10^{-2} \text{ J/K}.$$

(4) 电子。在 CCCBDB 上查到  $\text{O}_2$  电子能级第一激发态  $\tilde{\nu} = 7918.1 \text{ cm}^{-1}$ ，室温下玻尔兹曼因子可忽略。但是基态简并度为 3。电子配分函数

$$f_{\text{电子}} = g_{\text{基态}} = 3,$$

电子热能

$$Q_{\text{电子}} = 0,$$

电子熵用定域子熵计算公式，

$$S_{\text{电子}} = \frac{Q_{\text{电子}}}{T} + Nk \ln f_{\text{电子}} = 9.134 \text{ J/K}.$$

将所有自由度的熵加起来，得到  $1 \text{ mol O}_2$  的总熵，对应也能得到  $\text{O}_2$  在该条件下的摩尔熵。

$$S = 205.2 \text{ J/K}, \quad S_{\text{m}} = 205.2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

与实验值对比，误差小于 0.1%。

**提示** 要计算熵，可以先计算各个自由度的配分函数和热能，算出各个自由度的熵后加起来。也可以先计算总配分函数和热能，然后直接计算分子的总熵。这里选用前一种方法，对比各个自由度熵的大小。后一种方法适合已经得到总配分函数和总热能的情况。

3 查数据确定  $\text{H}_2$  在标准状态 (1 bar, 298 K) 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  $\text{H}_2$  的转动能隙)

解 在 CRC 物理化学手册上查到  $\text{H}_2$  的标准摩尔熵是  $130.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。下面计算 1 mol  $\text{H}_2$  的  
熵。

(1) 平动。计算方法与  $\text{O}_2$  相同, 可得到配分函数、热能和熵。

$$f_{\text{平动}} = 6.865 \times 10^{28}, \quad Q_{\text{平动}} = 3718 \text{ J}, \quad S_{\text{平动}} = 117.6 \text{ J/K}.$$

(2) 转动。在 CCCBDB 上查到  $\text{H}_2$  的转动常数  $B = 60.85300 \text{ cm}^{-1}$ 。发现转动基本能隙和室  
温下  $kT$  相当, 需要用定义计算配分函数、热能和熵。

计算配分函数时, 可以先绘制一个转动量子数、简并度、能级能量和玻尔兹曼因子的列表,  
再将玻尔兹曼因子它们加起来, 得到配分函数。注意, 最终的配分函数需要除以对称因子。  
操作时, 不需要计算所有转动量子数。当转动量子数足够大时 (比如 7), 玻尔兹曼因子可  
以忽略, 之后的转动量子数都不用计算。

$$f_{\text{转动}} = \frac{1}{\alpha} \sum_{J=0}^{\infty} g_J e^{-\epsilon_J/kT} = \frac{1}{\alpha} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-J(J+1)hcB/kT} = 1.880,$$

热能也用相同的方法计算。绘制一个分子数和能级热能项的列表, 分子在一个能级的概率  
等于玻尔兹曼因子除以配分函数。注意, 此处的配分函数用没有除以对称因子的值, 下式中  
用  $(\alpha f_{\text{转动}})$  表示, 因为热能和对称因子无关。

$$Q_{\text{转动}} = \sum_{J=0}^{\infty} N_J \epsilon_J = \sum_{J=0}^{\infty} N \frac{g_J e^{-\epsilon_J/kT}}{(\alpha f_{\text{转动}})} \epsilon_J = 2231 \text{ J},$$

熵用定域子公式计算,

$$S_{\text{转动}} = \frac{Q_{\text{转动}}}{T} + Nk \ln f_{\text{转动}} = 12.73 \text{ J/K}.$$

(3) 振动。在 CCCBDB 上查到  $\text{H}_2$  的振动频率 (波数)  $\tilde{\nu} = 4161 \text{ cm}^{-1}$ 。可采用低温近似, 也  
可以计算精确值。

$$f_{\text{振动}} = 1 + 1.903 \times 10^{-9}, \quad Q_{\text{振动}} = 9.474 \times 10^{-5} \text{ J}, \quad S_{\text{振动}} = 3.336 \times 10^{-7} \text{ J/K}.$$

(4) 电子。在 CCCBDB 上查到  $\text{H}_2$  电子能级第一激发态  $\tilde{\nu} = 91700 \text{ cm}^{-1}$ , 室温下玻尔兹曼因  
子可忽略。

$$f_{\text{电子}} = 1, \quad Q_{\text{电子}} = 0, \quad S_{\text{电子}} = 0.$$

将所有自由度的熵加起来, 得到

$$S = 130.3 \text{ J/K}, \quad S_{\text{m}} = 130.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

与实验值对比, 误差是 -0.3%。

4 计算 300 K 时, 1 mol 氩气从 1 L 压缩到 1 ml 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。

解 这个压缩过程仅有平动熵变化。从平动熵计算公式出发, 先化简得到一个通用公式, 计算会更方便。

$$\Delta S = S_{\text{终}} - S_{\text{始}} = \frac{5}{2}Nk + Nk \ln \frac{f_{\text{终}}}{N} - \frac{5}{2}Nk + Nk \ln \frac{f_{\text{始}}}{N} = Nk \ln \frac{f_{\text{终}}}{f_{\text{始}}} = Nk \ln \frac{V_{\text{终}}}{V_{\text{始}}}.$$

因此, 这个压缩过程的熵变

$$\Delta S = Nk \ln \frac{V_{\text{终}}}{V_{\text{始}}} = -57.43 \text{ J/K},$$

这对应权重比

$$\frac{W_{\text{终}}}{W_{\text{始}}} = e^{\Delta S/k} = e^{-4.160 \times 10^{24}} = \frac{1}{10^{1.807 \times 10^{24}}}.$$

权重比极小, 自动压缩不可能发生。

5 假设微观结构之间切换的间隔时间为 100 ps, 不考虑除了 1 L 和 1 mL 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 平均每  $W_{\text{始}} + W_{\text{终}}$  个微观结构中会出现  $W_{\text{终}}$  个终态微观结构, 因此终态出现概率

$$p_{\text{终}} = \frac{W_{\text{终}}}{W_{\text{始}} + W_{\text{终}}} = \frac{1}{10^{1.807 \times 10^{24}}}.$$

微观结构切换的特征时间  $t^\circ = 100 \text{ ps}$ , 那么出现一次终态所需的时间

$$t = t^\circ \times \frac{1}{p_{\text{终}}} = 10^{1.807 \times 10^{24}} \text{ 年}.$$

6 科学家在一定程度上选择历史。例如, 如果人们选择了华氏温标为绝对温标的基础, 我们的热力学并不会改变太大, 不过换算常数而已。已知, 华氏温标 ( $t_F$ , 单位  $^\circ\text{F}$ ) 与摄氏温标 ( $t$ ) 的关系是,  $t_F/^\circ\text{F} = \frac{9}{5}t/^\circ\text{C} + 32$ 。

(1) 请计算绝对零度对应的华氏温度。

(2) 假设新的绝对温标以华氏温标为基础 (叫做兰金 (Rankine) 温标, 符号  $t_R$ , 单位  $^\circ\text{R}$ ), 也就是说, 兰金温度等于华氏温度加上一个常数, Rankine 零度等于绝对零度。请找出 Rankine 温标与热力学绝对温标 ( $T$ ) 之间的关系。

(3) 以 Rankine 温标取代绝对温标, 请计算相应的摩尔气体常数和玻尔兹曼常数。

解 (1) 绝对零度对应的摄氏温度  $t = -273.15^\circ\text{C}$ , 直接代入公式, 得到对应的华氏温度

$$t_F = \left( \frac{9}{5}t/^\circ\text{C} + 32 \right) ^\circ\text{F} = -459.67 ^\circ\text{F}.$$

(2) 兰金温标 ( $t_r$ ) 与绝对温标 ( $T$ ) 之间有这样的关系。当  $T = 0$  时,  $t_r = 0$ ;  $T$  每升高  $1\text{ K}$ ,  $t_r$  就升高  $\frac{9}{5}^\circ\text{R}$ 。据此易得,

$$t_r/^\circ\text{R} = \frac{9}{5}T/\text{K}.$$

(3) 已经得到单位之间的关系,  $1\text{ K} = \frac{9}{5}^\circ\text{R}$ , 可以直接换算两个常数的单位。

$$R_r = 8.314\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 8.314\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \frac{1\text{ K}}{\frac{9}{5}^\circ\text{R}} = 4.619\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot ^\circ\text{R}^{-1}.$$

玻尔兹曼常数可以直接从理想气体常数算得,

$$k_r = \frac{R_r}{N_A} = 7.670 \times 10^{-24}\text{ J}/^\circ\text{R}.$$