

Quiz 2

学号_____ 姓名_____ 序号_____ (8分)

2024年5月14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 一个系统有5个相同粒子,分配到3个不同的能级上,这三个能级上分别有3,1,1个粒子,则该状态对应的权重是:

- A. 20 B. 6 C. 120 D. 1

解 A。根据排列组合可以得到,如果一个系统有 N 个相同粒子,分配到 n 个不同的能级上,这 n 个能级上分别有 n_1, n_2, \dots, n_n 个粒子,则该状态对应的权重是 $W = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_n!}$ 。这里

$N = 5, n = 3, n_1 = 3, n_2 = 1, n_3 = 1$, 所以 $W = \frac{5!}{3!1!1!} = 20$ 。

2 系统中某一分子的平动、转动、振动、电子配分函数分别为 2×10^{31} 、500、5、2,则总分子配分函数为:

- A. 10^{35} B. 10^{34} C. 2×10^{31} D. 以上三者皆错

解 A。由配分函数的乘积性易得总分子配分函数为 $2 \times 10^{31} \times 500 \times 5 \times 2 = 10^{35}$ 。

3 下列选项错误的是:

- A. 孤立系统平衡态时的粒子能级分布有两个决定性因素——能级结构和系统温度
B. 熵衡量了系统的多样性,属于广度性质
C. 孤立系统处于平衡态和非平衡态时的分布是玻尔兹曼分布
D. 配分函数就是各个能级对基态的玻尔兹曼因子的加和

解 C。A选项正确,孤立系统的最可几分布是玻尔兹曼分布,由玻尔兹曼因子 $e^{-\varepsilon/kT}$ 不难发现能级结构和系统温度对分布的决定作用。B选项正确,熵是系统的多样性度量,是广度性质。对应权重则不属于广度性质,不满足加和性。C选项错误,玻尔兹曼分布是孤立系统处于平衡态时的分布。D选项正确,由配分函数的定义有 $f = \frac{1}{P(0)} \equiv \sum_{i=1}^n e^{-\varepsilon_i/kT}$ 。

4 下列选项错误的是:

- A. 系统中内能对熵的偏导数是温度。
B. 其他条件不变,定容封闭系统的内能增加时,系统的熵增加(不考虑负温度)
C. 温度是系统熵变化难易程度的标度,而不是一种总能量的表现形式
D. 孤立系统中的两金属块热传导的方向完全由金属块各自温度决定

解 A。A 选项：由温度的定义，在定容、封闭体系中内能对熵的偏导数才是温度。 $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n}$
 B 选项：不考虑负温度情况，温度恒正。由温度的定义式推知定容封闭系统的内能增加时，系统的熵增加。
 C 选项：温度是系统熵变化难易程度的标度，温度越高，系统熵的变化就越难。温度和总能量并没有直接关系，一种理解认为温度是分子热运动的剧烈程度。
 D 选项：孤立系统达到热平衡态时熵最大，热传导的方向完全由金属块各自温度决定。

5 在一个旋转半径固定为 R 的离心管内，装有溶液体系（溶质密度更高），溶质颗粒半径为 r 。问进行以下哪种操作会使得“底部和高度为 1 cm 处相比的溶质浓度比”翻倍：

- A. 体系温度变为原来的一半
- B. 溶质浓度变为原来的两倍
- C. 转速的平方变为原来的 $\ln 2$ 倍
- D. 以上三种方法均不可行

解 D。 $\frac{c_0}{c_1} = \exp\left(-\frac{\Delta\rho Vh}{kT}g\right)$, $\frac{c'_0}{c'_1} = \exp\left(-\frac{\Delta\rho Vh}{kT}g'\right)$ 要使得浓度比翻倍，有 $\exp\left(-\frac{\Delta\rho Vh}{kT}g'\right) = 2\exp\left(-\frac{\Delta\rho Vh}{kT}g\right) = \exp(\ln 2 - \frac{\Delta\rho Vh}{kT}g)$ 。由此不难发现，ABC 均不能满足浓度比翻倍的条件（即放大以上变量不会使得浓度比成比例增加），故选 D。

6 教室中，一个密闭铁罐内只有一些液态水和水蒸气（所有水作为系统）。达到平衡态后，

- A. 系统熵达到最大
- B. 系统权重达到最大
- C. 平衡态出现概率最大
- D. 以上说法都对

解 C。这不是孤立系统，A 和 B 都不对。C 是对的，平衡态不仅包括系统内平衡，还包括环境系统平衡。

7 温度为 -300 K 的红宝石和 400 K 的铁块接触，形成大孤立系统。传热的方向是

- A. 从红宝石到铁块
- B. 从铁块到红宝石
- C. 不传热
- D. 需要知道两者热能大小才能判断

解 A。 $dS = \left(\frac{\partial S_{\text{红宝石}}}{\partial U_{\text{红宝石}}}\right)_{V,n} dU_{\text{红宝石}} - \left(\frac{\partial S_{\text{铁块}}}{\partial U_{\text{铁块}}}\right)_{V,n} dU_{\text{铁块}} = -\frac{1}{171\text{ K}} dU_{\text{红宝石}}$ ，红宝石内能减少能让系统熵增加，是自发过程。传热方向只和温度有关，和热能无关。

8 对西 1-102 教室中空气的描述错误的是

- A. 教室地面附近 N_2 浓度与天花板附近基本相等，但考虑到重力场，前者稍小一些
- B. 教室地面附近 O_2 浓度与天花板附近基本相等，但考虑到重力场，前者稍大一些
- C. 空气中的 Xe 很少，但它的平动配分函数仍然很大，在 10 的几十次方数量级
- D. CO 转动常数 (1.92 cm^{-1}) 和 N_2 (2.00 cm^{-1}) 基本相等，但转动配分函数大约是 N_2 的 2 倍。

解 A。受到重力的影响，天花板附近 N_2 浓度比地面附近稍小一些， $\frac{p(h)}{p(0)} = e^{-mgh/kT}$ ， O_2 也是这样。配分函数和分子数无关。 N_2 是同核双原子分子，计算转动配分函数需要除以对称因子 2，CO 不需要。

9 CO_2 分子的四种振动模式和波数如下表， f_i 表示第 i 个振动模式的配分函数，室温下 kT 用波数表示是 207 cm^{-1} 。下列关于 CO_2 分子总振动能级的说法正确的是

振动模式	波数/cm ⁻¹	振动模式	波数/cm ⁻¹
(1) 不对称伸缩振动	2349	(2) 对称伸缩振动	1333
(3) 弯曲振动	667	(4) 弯曲振动	667

- A. 基态简并度为 1
 B. 第一激发态能量(用波数表示)为 1000 cm⁻¹
 C. 室温下, 激发态上基本没有分子分布
 D. 总振动配分函数 $f_{\text{振动}} = f_1 + f_2 + f_3 + f_4$

解 A. 每个振动模式基态简并度都是 1, 总能级基态就是每个模式基态能量加和。第一激发态能量是总基态能加上最小能隙, 是 3175 cm⁻¹。两个弯曲振动的能隙并没有很大, 室温下激发态仍有分子分布。振动配分函数具有乘积性, $f_{\text{振动}} = f_1 \times f_2 \times f_3 \times f_4$ 。

10 顺式二噻吩(激发态)的能量比反式二噻吩(基态)高 $E = 2.51$ kJ/mol, 这可视为二噻吩的电子能级结构。下列说法正确的是

- A. 这个系统的玻尔兹曼因子 $\frac{p(E)}{p(0)} = e^{-E/kT}$
 B. 室温下激发态基本没有分子占据
 C. 当温度非常高时(比如 10000 K), 几乎所有分子都处于激发态
 D. 平衡时, 这个能级系统的配分函数总是在 1 和 2 之间。

解 D. A 选项, 能量用摩尔表示, 玻尔兹曼因子应为 $\frac{p(E)}{p(0)} = e^{-E/RT}$ 。B 选项, 能隙不是很大, 室温下激发态有 27% 的分子。C 选项, 当温度非常高时, 基态和激发态分子数几乎相等。D 选项正确, 因为激发态分子数大于零, 但小于基态分子数。“平衡时”预防了负温度的情况, 电子能级和振动能级(以及平动、转动)温度必须相等, 而振动能级平衡时温度不可能为负。

A 卷: 2、4、5、7、8、10 AADAAD

B 卷: 1、3、5、6、7、9 ACDCAA