第 12 章 独立子系统的统计热力学

习 题 解 答

1. 一个质量为 m 的理想气体分子，在一个边长为 a 的立方容器中运动，其平动能 $\varepsilon_{\mathrm{t}} = h^2\left(n_x^2+n_y^2+n_z^2\right)/8ma^2$，式中 n_x，n_y 和 n_z 为三个平动量子数，试问能量为 $14h^2/8ma^2$ 的平动能级的简并度是多少。

解：$\varepsilon_{\mathrm{t}} = \dfrac{14h^2}{8ma^2}$，　即

$$n_x^2+n_y^2+n_z^2 = 14$$

该能级的简并度为 6，即

$$n_x n_y n_z = 321,\ 312,\ 231,\ 213,\ 123,\ 132$$

2. 12 个不同颜色的小球掷在三个盒子中，第一个盒子有 1 个小格，第二个盒子有 2 个小格，第三个盒子有 3 个小格。若某分布为第一个盒子有 7 个小球，第二个盒子有 4 个小球，第三个盒子有 1 个小球，问这个分布所拥有的分配方式数是多少。

解：
$$\omega = N!\prod_j\left(\frac{g_j^{N_j}}{N_j!}\right) = \frac{12!}{7!\cdot 4!\cdot 1!}\cdot 1^7\cdot 2^4\cdot 3^1 = 190080$$

3. 设有一定域子系统，由 3 个独立的单维谐振子组成，若指定系统的总能量为 $(9/2)h\nu$，ν 为单维谐振子的振动频率。问：

(1) 这个宏观状态共有几种可能的能量分布； (2) 每种能量分布拥有的微观状态数是多少； (3) 哪个能量分布出现的可能性最大。

解：(1)　$\varepsilon_{\mathrm{v}} = \left(\upsilon+\dfrac{1}{2}\right)h\nu$

总能量为 $\dfrac{9}{2}h\nu$ 的 3 个单维谐振子共有 A、B、C 三种可能的分布：

振子能级 $\varepsilon_v(\upsilon)$ \ 能量分布	A	B	C
$\varepsilon_v(0)$	0	2	1
$\varepsilon_v(1)$	3	0	1
$\varepsilon_v(2)$	0	0	1
$\varepsilon_v(3)$	0	1	0

(2) $\omega_A = \dfrac{3!}{0!3!0!0!} = 1$，$\omega_B = \dfrac{3!}{2!0!0!1!} = 3$，$\omega_C = \dfrac{3!}{1!1!1!0!} = 6$

(3) 能量分布 C 出现的可能性最大。

4. 设有一平衡的独立子系统，服从玻耳兹曼分布，粒子的最低五个能级为 $\varepsilon_0 = 0$，$\varepsilon_1 = 1.106\times10^{-20}\,\mathrm{J}$，$\varepsilon_2 = 2.212\times10^{-20}\,\mathrm{J}$，$\varepsilon_3 = 3.318\times10^{-20}\,\mathrm{J}$，$\varepsilon_4 = 4.424\times10^{-20}\,\mathrm{J}$，它们都是非简并的，当系统的温度为 300 K 时，试计算：(1) 每个能级的玻耳兹曼因子 $\mathrm{e}^{-\varepsilon_j/kT}$；(2) 粒子的配分函数；(3) 粒子在这五个能级上出现的概率；(4) 系统的摩尔能。

解：(1) $\mathrm{e}^{-\varepsilon_0/kT} = 1.0000$

$$\mathrm{e}^{-\varepsilon_1/kT} = \exp\left[-1.106\times10^{-20}/\left(13.81\times10^{-24}\times300\right)\right] = 0.0693$$

$$\mathrm{e}^{-\varepsilon_2/kT} = \exp\left[-2.212\times10^{-20}/\left(13.81\times10^{-24}\times300\right)\right] = 0.00480$$

$$\mathrm{e}^{-\varepsilon_3/kT} = \exp\left[-3.318\times10^{-20}/\left(13.81\times10^{-24}\times300\right)\right] = 0.00033$$

$$\mathrm{e}^{-\varepsilon_4/kT} = \exp\left[-4.424\times10^{-20}/\left(13.81\times10^{-24}\times300\right)\right] = 0.000023$$

(2) $$q = \sum_{i=0}^{4} g_i \mathrm{e}^{-\varepsilon_i/kT} = \sum_{i=0}^{4} \mathrm{e}^{-\varepsilon_i/kT} = 1.0745$$

(3) $$\frac{N_j}{N} = \frac{g_j \mathrm{e}^{-\varepsilon_j/kT}}{q} = \frac{\mathrm{e}^{-\varepsilon_j/kT}}{q}$$

$$\frac{N_0}{N} = \frac{1.0000}{1.0745} = 0.9307 \qquad \frac{N_1}{N} = \frac{0.0693}{1.0745} = 0.0645$$

$$\frac{N_2}{N}=\frac{0.00480}{1.0745}=0.00447 \qquad \frac{N_3}{N}=\frac{0.00033}{1.0745}=0.00031$$

$$\frac{N_4}{N}=\frac{0.000023}{1.0745}=0.000021$$

(4) $E_{\mathrm{m}}=L\sum_j\left(N_j/N\right)\varepsilon_j$

$$=6.022\times10^{23}(0.9307\times0+0.0645\times1.106+0.00447\times2.212$$

$$+0.00031\times3.318+0.000021\times4.424)\times10^{-20}\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$$=495.9\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

5. 用电弧加热 N_2，由光谱测得它在振动能级上的相对分子数为

υ	0	1	2	3	4
N_υ/N_0	1.00	0.26	0.07	0.02	0.00

已知 N_2 的振动温度为 3390 K。 (1) 验证分子的振动能处于平衡分布中； (2) 计算气体的温度。

解：(1) 若分子的振动能处于平衡分布中，则

$$\frac{N_\upsilon}{N_0}=\mathrm{e}^{-\upsilon h\nu/kT}=\left(\mathrm{e}^{-\Theta_{\mathrm{V}}/T}\right)^{\upsilon}$$

据光谱测得的 $\frac{N_1}{N_0}=0.26$，假设 $\mathrm{e}^{-\Theta_{\mathrm{V}}/T}=0.26$，可计算得到

$$\frac{N_2}{N_0}=\left(0.26\right)^2=0.068 \qquad \frac{N_3}{N_0}=\left(0.26\right)^3=0.018$$

$$\frac{N_4}{N_0}=\left(0.26\right)^4=0.0046$$

与光谱测得的 0.07、0.02 和 0.00 大致相等，因此振动能处于平衡分布中。

(2) $\mathrm{e}^{-\Theta_{\mathrm{V}}/T}=0.26$， $\frac{-\Theta_{\mathrm{V}}}{T}=\ln0.26$， $T=2.5\times10^3\,\mathrm{K}$

6. 计算 298 K 时，在 $1\,\mathrm{cm^3}$ 体积中 H_2、CH_4、C_3H_8 气体分子的平动配分函数。

解：$$q_t = V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} = V\left(\frac{2\pi MkT}{Lh^2}\right)^{3/2} = V\left(\frac{2\pi kT}{Lh^2}\right)^{3/2} \times M^{3/2}$$

$$V\left(\frac{2\pi kT}{Lh^2}\right)^{3/2} = 1\times10^{-6}\left[\frac{2\pi\times13.81\times10^{-24}\times298}{6.022\times10^{23}\times\left(0.6626\times10^{-33}\right)^2}\right]^{3/2}\left(\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}\right)^{-3/2} = 3.058\times10^{28}\left(\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}\right)^{-3/2}$$

$$q_{t(H_2)} = 3.058\times10^{28}\times\left(2.016\times10^{-3}\right)^{3/2} = 2.77\times10^{24}$$

$$q_{t(CH_4)} = 3.058\times10^{28}\times\left(16.043\times10^{-3}\right)^{3/2} = 62.1\times10^{24}$$

$$q_{t(C_3H_8)} = 3.058\times10^{28}\times\left(44.096\times10^{-3}\right)^{3/2} = 283.2\times10^{24}$$

7. 已知 HI 的转动惯量为 $42.70\times10^{-48}\,\mathrm{kg\cdot m^2}$，振动频率为 $66.88\times10^{12}\,\mathrm{s^{-1}}$，试计算 100℃时 HI 分子的转动配分函数 q_r 和振动配分函数 q_v 及 q_{0v}。

解：$$\Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 Ik} = \left[\frac{\left(0.6626\times10^{-33}\right)^2}{8\pi^2\times42.70\times10^{-48}\times13.81\times10^{-24}}\right]\mathrm{K} = 9.430\,\mathrm{K}$$

$$q_r = \frac{T}{\sigma\Theta_r} = \frac{373.15}{1\times9.430} = 39.57$$

$$\Theta_v = \frac{h\nu}{k} = \left(\frac{0.6626\times10^{-33}\times66.88\times10^{12}}{13.81\times10^{-24}}\right)\mathrm{K} = 3209\,\mathrm{K}$$

$$q_v = \frac{\mathrm{e}^{-\Theta_v/(2T)}}{1-\mathrm{e}^{-\Theta_v/T}} = \frac{\exp[-3209/(2\times373.15)]}{1-\exp(-3209/373.15)} = 0.01357$$

$$q_{0\mathrm{v}} = \frac{1}{1-\mathrm{e}^{-\Theta_\mathrm{v}/T}} = \frac{1}{1-\exp(-3209/373.15)} = 1.0002$$

8. 已知某双原子分子理想气体的温度为 300 K，分子的平动、转动和振动配分函数分别为$q_\mathrm{t}=10^{30}$，$q_\mathrm{r}=10^2$，$q_\mathrm{v}=1.1$，试计算：

(1) 处在$\varepsilon_\mathrm{t}=6\times10^{-21}\mathrm{J}$和$g_\mathrm{t}=10^5$的平动能级上的分子分数；

(2) 处在$\varepsilon_\mathrm{r}=4\times10^{-21}\mathrm{J}$和$g_\mathrm{r}=30$的转动能级上的分子分数；

(3) 处在$\varepsilon_\mathrm{v}=1\times10^{-21}\mathrm{J}$和$g_\mathrm{v}=1$的振动能级上的分子分数；

(4) 热运动能为上述ε_t，ε_r和ε_v之和，即$11\times10^{-21}\mathrm{J}$的分子所占的分数。

解：(1) $$\frac{N_{\mathrm{t}\,j}}{N} = \frac{g_{\mathrm{t}\,j}\mathrm{e}^{-\varepsilon_{\mathrm{t}\,j}/kT}}{q_\mathrm{t}} = \frac{10^5\times\exp\left(-\dfrac{6\times10^{-21}}{13.81\times10^{-24}\times300}\right)}{10^{30}}$$
$$= 2.35\times10^{-26}$$

(2) $$\frac{N_{\mathrm{r}\,j}}{N} = \frac{g_{\mathrm{r}\,j}\mathrm{e}^{-\varepsilon_{\mathrm{r}\,j}/kT}}{q_\mathrm{r}} = 30\times\frac{\exp\left(-\dfrac{4\times10^{-21}}{13.81\times10^{-24}\times300}\right)}{10^2} = 0.114$$

(3) $$\frac{N_{\mathrm{v}\,j}}{N} = \frac{g_{\mathrm{v}\,j}\mathrm{e}^{-\varepsilon_{\mathrm{v}\,j}/kT}}{q_\mathrm{v}} = 1\times\frac{\exp\left(-\dfrac{1\times10^{-21}}{13.81\times10^{-24}\times300}\right)}{1.1} = 0.714$$

(4) $$\frac{N_j}{N} = \frac{g_{\mathrm{t}\,j}g_{\mathrm{r}\,j}g_{\mathrm{v}\,j}\mathrm{e}^{-\varepsilon_j/kT}}{q_\mathrm{t}q_\mathrm{r}q_\mathrm{v}}$$
$$= 10^5\times30\times1\times\frac{\exp\left(-\dfrac{11\times10^{-21}}{13.81\times10^{-24}\times300}\right)}{10^{30}\times10^2\times1.1} = 1.92\times10^{-27}$$

9. Cl_2分子的振动温度$\Theta_v = 814\,\mathrm{K}$，试计算 25℃时分子的振动对$Cl_2$的标准摩尔定容热容的贡献。

解：$C^{\ominus}_{V,\mathrm{m,v}} = R\left(\dfrac{\Theta_v}{T}\right)^2 \dfrac{e^{\Theta_v/T}}{\left(e^{\Theta_v/T}-1\right)^2}$

$$= 8.3145\left(\frac{814}{298.15}\right)^2 \frac{\exp(814/298.15)}{[\exp(814/298.15)-1]^2}\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$
$$= 4.62\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

10. N_2O是个直线型分子，试计算它在 25℃时的标准摩尔定容热容。N_2O分子的转动和振动温度可分别由表 12–2 和表 12–3 查得。

解：由表 12–3 查得 N_2O分子的$\Theta_{v1}=\Theta_{v2}=850\,\mathrm{K}$，$\Theta_{v3}=1840\,\mathrm{K}$，$\Theta_{v4}=3200\,\mathrm{K}$

$$C^{\ominus}_{V,\mathrm{m,t}} = \frac{3}{2}R = 12.472\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

$$C^{\ominus}_{V,\mathrm{m,r}} = R = 8.3145\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

$$C^{\ominus}_{V,\mathrm{m,v}} = R\sum_{j=1}^{4}\left(\frac{\Theta_{vj}}{T}\right)^2 \frac{e^{\Theta_{vj}/T}}{\left(e^{\Theta_{vj}/T}-1\right)^2}$$

$$= 8.3145\times\left[\left(\frac{850}{298.15}\right)^2 \frac{\exp(850/298.15)}{[\exp(850/298.15)-1]^2}\times 2\right.$$
$$+\left(\frac{1840}{298.15}\right)^2 \frac{\exp(1840/298.15)}{[\exp(1840/298.15)-1]^2}$$
$$\left.+\frac{3200}{298.15}\frac{\exp(3200/298.15)}{[\exp(3200/298.15)-1]^2}\right]\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$
$$= 9.483\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

$$C_{V,\mathrm{m}}^{\ominus} = C_{V,\mathrm{m,t}}^{\ominus} + C_{V,\mathrm{m,r}}^{\ominus} + C_{V,\mathrm{m,v}}^{\ominus} = 30.27\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$$

11. 在 Pb 和 C（金刚石）中，Pb 原子和 C 原子的振动频率各为 $2\times10^{12}\,\mathrm{s}^{-1}$ 和 $3\times10^{13}\,\mathrm{s}^{-1}$，试根据爱因斯坦晶体热容公式计算它们在 300 K 时的摩尔定容热容。

解：Pb：　$\Theta_\mathrm{E} = \Theta_\mathrm{v} = \dfrac{h\nu}{k}$

$$= \frac{0.6626\times10^{-33}\times2\times10^{12}}{13.81\times10^{-24}}\ \mathrm{K} = 95.96\ \mathrm{K}$$

$$C_{V,\mathrm{m}} = 3R\frac{\mathrm{e}^{\Theta_\mathrm{E}/T}}{\left(\mathrm{e}^{\Theta_\mathrm{E}/T}-1\right)^2}\left(\frac{\Theta_\mathrm{E}}{T}\right)^2$$

$$= \left[3\times8.3145\times\frac{\exp(95.96/300)}{[\exp(95.96/300)-1]^2}\left(\frac{95.96}{300}\right)^2\right]\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$$

$$= 24.73\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$$

C：　$\Theta_\mathrm{E} = \Theta_\mathrm{v} = \dfrac{h\nu}{k} = \dfrac{0.6626\times10^{-33}\times3\times10^{13}}{13.81\times10^{-24}}\ \mathrm{K} = 1439\ \mathrm{K}$

$$C_{V,\mathrm{m}} = \left[3\times8.3145\times\frac{\exp(1439/300)}{[\exp(1439/300)-1]^2}\left(\frac{1439}{300}\right)^2\right]\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$$

$$= 4.818\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$$

12. 试计算 Ar 在正常沸点下的摩尔熵，已知 Ar 的正常沸点为 87.3K，摩尔质量为 $39.95\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$。

解：氩为单原子分子

$$m = \frac{M}{L} = \left(\frac{39.95\times10^{-3}}{6.022\times10^{23}}\right)\mathrm{kg} = 6.634\times10^{-26}\ \mathrm{kg}$$

$$V_\mathrm{m} = \frac{RT}{p} = \left(\frac{8.3145\times87.3}{1.01325\times10^{5}}\right)\mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}} = 7.164\times10^{-3}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$$

$$S_{\mathrm{m}} = S_{\mathrm{m,t}} = \frac{5}{2}R + R\ln\left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}V_{\mathrm{m}}}{h^3 L}\right]$$

$$= 8.3145\times\left[\frac{5}{2} + \ln\frac{(2\pi\times 6.634\times10^{-26}\times13.81\times10^{-24}\times87.3)^{3/2}}{(0.6626\times10^{-33})^3}\times\frac{7.164\times10^{-3}}{6.022\times10^{23}}\right]\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

$$= 129.2\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

13. 试计算 25℃时 CO_2 的标准摩尔转动熵和摩尔振动熵。CO_2 分子的转动和振动温度可分别由表 12–2 和表 12–3 查得。

解： 查得 CO_2 的 $\Theta_{\mathrm{r}} = 0.660\ \mathrm{K}$，$\sigma = 2$；$\Theta_{\mathrm{v1}} = \Theta_{\mathrm{v2}} = 954\ \mathrm{K}$，$\Theta_{\mathrm{v3}} = 1890\ \mathrm{K}$，$\Theta_{\mathrm{v4}} = 3360\ \mathrm{K}$

$$S^{\ominus}_{\mathrm{m,r}} = R\left(1 + \ln\frac{T}{\sigma\Theta_{\mathrm{r}}}\right)$$

$$= 8.3145\left(1 + \ln\frac{298.15}{2\times0.660}\right)\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

$$= 53.4\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

$$S^{\ominus}_{\mathrm{m,v}} = R\sum_{i=1}^{4}\left[\frac{\Theta_{\mathrm{v},i}}{T}\frac{1}{\mathrm{e}^{\Theta_{\mathrm{v},i}/T}-1} - \ln\left(1-\mathrm{e}^{-\Theta_{\mathrm{v},i}/T}\right)\right]$$

$$= 8.3145\left\{\left[\frac{954}{298.15}\frac{1}{\exp(954/298.15)-1} - \ln\left(1-\exp\frac{-954}{298.15}\right)\right]\times 2 + \left[\frac{1890}{298.15}\frac{1}{\exp(1890/298.15)-1} - \ln\left(1-\exp\frac{-1890}{298.15}\right)\right] + \left[\frac{3360}{298.15}\frac{1}{\exp(3360/298.15)-1} - \ln\left(1-\exp\frac{-3360}{298.15}\right)\right]\right\}\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

$$= 3.06\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

14. 已知 NH_3 的转动温度 $\Theta_{\mathrm{r}A} = 14.30\ \mathrm{K}$，$\Theta_{\mathrm{r}B} = 14.30\ \mathrm{K}$，

$\Theta_{rC} = 9.08\,\text{K}$，试计算 298.15 K 时 NH_3 的摩尔转动能和标准摩尔转动熵。

解：$$q_r = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma}\left(\frac{T^3}{\Theta_{rA}\Theta_{rB}\Theta_{rC}}\right)^{1/2}$$

$$E_{m,r} = RT^2\left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}RT$$

$$= \left(\frac{3}{2}\times 8.3145\times 298.15\right)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = 3718.5\,\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$S_{m,r} = R\left\{\frac{3}{2} + \ln\left[\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma}\left(\frac{T^3}{\Theta_{rA}\Theta_{rB}\Theta_{rC}}\right)^{1/2}\right]\right\}$$

$$= 8.3145\left\{\frac{3}{2} + \ln\left[\frac{\sqrt{\pi}}{3}\left(\frac{298.15^3}{14.30\times 14.30\times 9.08}\right)^{1/2}\right]\right\}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= 47.87\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

15. 已知 N_2 分子的转动温度 $\Theta_r = 2.89\,\text{K}$，振动温度 $\Theta_v = 3390\,\text{K}$，$N_2$ 的摩尔质量为 $28.01\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$，试计算 298.15 K 时 N_2 的标准摩尔熵。

解：$$m = \frac{M}{L} = \left(\frac{28.01\times 10^{-3}}{6.022\times 10^{23}}\right)\text{kg} = 4.651\times 10^{-26}\,\text{kg}$$

$$V_m = \frac{RT}{p} = \left(\frac{8.3145\times 298.15}{0.1\times 10^6}\right)\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1} = 2.479\times 10^{-2}\,\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$S^{\ominus}_{m,t} = R\left[\frac{5}{2} + \ln\frac{(2\pi mkT)^{3/2}V_m}{h^3 L}\right]$$

$$= 8.3145\left[\frac{5}{2} + \ln\frac{\left(2\pi \times 4.651\times10^{-26}\times13.81\times10^{-24}\times298.15\right)^{3/2}}{\left(0.6626\times10^{-33}\right)^{3}}\right.$$

$$\left.\times\frac{2.479\times10^{-2}}{6.022\times10^{23}}\right]\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

$$= 150.4\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

$$S^{\ominus}_{\mathrm{m,r}} = R\left(1 + \ln\frac{T}{\sigma\Theta_{\mathrm{r}}}\right) = 8.3145\times\left(1+\ln\frac{298.15}{2\times2.89}\right)\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

$$= 41.1\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

$$S^{\ominus}_{\mathrm{m,v}} = R\left[\frac{\Theta_{\mathrm{v}}}{T}\frac{1}{\mathrm{e}^{\Theta_{\mathrm{v}}/T}-1} - \ln\left(1-\mathrm{e}^{-\Theta_{\mathrm{v}}/T}\right)\right]$$

$$= 8.3145\left[\frac{3390}{298.15}\frac{1}{\exp(3390/298.15)-1}\right.$$

$$\left.-\ln\left(1-\exp\frac{-3390}{298.15}\right)\right]\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

$$= 1.186\times10^{-3}\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

$$S^{\ominus}_{\mathrm{m}}(298.15\,\mathrm{K}) = S^{\ominus}_{\mathrm{m,t}} + S^{\ominus}_{\mathrm{m,r}} + S^{\ominus}_{\mathrm{m,v}}$$

$$= \left(150.4 + 41.1 + 1.186\times10^{-3}\right)\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

$$= 191.5\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

16. CO 是个直线型分子，在晶体中它有两种取向：CO 和 OC，在 0 K 时，由于动力学上的障碍，它们仍然是以这两种取向随机地保存在晶体中，求 CO 晶体的残余位形熵。

解：$S_0 = k\ln\Omega = k\ln 2^{L} = R\ln 2 = 5.763\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$

17. 试利用表 12–2 和表 12–3 提供的数据计算 500 K 时处于标准状态的 1mol H_2O (g) 分子的配分函数。

解：查得 H_2O(g) 的 $\Theta_{\mathrm{rA}} = 40.4\,\mathrm{K}$，$\Theta_{\mathrm{rB}} = 21.1\,\mathrm{K}$，$\Theta_{\mathrm{rC}} = 13.5\,\mathrm{K}$；

$\Theta_{v1} = 2290\ \text{K}$， $\Theta_{v2} = 5160\ \text{K}$， $\Theta_{v3} = 5360\ \text{K}$

$$\begin{aligned} q_0 &= q_t q_r q_{0v} q_{0e} q_{0n} \\ &= V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma}\left(\frac{T^3}{\Theta_{rA}\Theta_{rB}\Theta_{rC}}\right)^{1/2}\prod_{i=1}^{3}\left(1-e^{-\Theta_{vi}/T}\right)^{-1}\times 1 \end{aligned}$$

$$m = \frac{M}{L} = \left(\frac{18.015\times 10^{-3}}{6.022\times 10^{23}}\right)\text{kg} = 2.992\times 10^{-26}\ \text{kg}$$

$$V = \frac{nRT}{p^{\ominus}} = \left(\frac{1\times 8.3145\times 500}{0.1\times 10^{6}}\right)\text{m}^3 = 4.157\times 10^{-2}\ \text{m}^3$$

$$\begin{aligned} q_0 &= 4.157\times 10^{-2}\left[\frac{2\pi\times 2.992\times 10^{-26}\times 13.81\times 10^{-24}\times 500}{\left(0.6626\times 10^{-33}\right)^2}\right]^{3/2} \\ &\quad\times\frac{\sqrt{\pi}}{2}\left(\frac{500^3}{40.4\times 21.1\times 13.5}\right)^{1/2}\times\frac{1}{1-\exp(-2290/500)} \\ &\quad\times\frac{1}{1-\exp(-5160/500)}\times\frac{1}{1-\exp(-5360/500)} \\ &= 6.24\times 10^{32} \end{aligned}$$

18. 已知双原子分子 HI，H_2 和 I_2 的下列数据：

分子	Θ_r/K	Θ_v/K	$D/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
HI	9.43	3209	294.97
H_2	87.5	6320	431.96
I_2	0.0537	309	148.74

试计算气体反应

$$2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$$

在 1000 K 时的标准平衡常数 $K^{\ominus}$。

解：$$K^\ominus = \frac{\left(\frac{q_{0\mathrm{H}_2}}{V}\right)\left(\frac{q_{0\mathrm{I}_2}}{V}\right)}{\left(\frac{q_{0\mathrm{HI}}}{V}\right)^2}\left(\frac{p^\ominus}{kT}\right)^0 \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0}{kT}\right)$$

其中
$$\frac{q_{0\mathrm{HI}}}{V} = \left(\frac{2\pi M_{\mathrm{HI}} kT}{Lh^2}\right)^{3/2}\left(\frac{T}{\Theta_{\mathrm{r\,HI}}}\right)\left(1-\mathrm{e}^{-\Theta_{\mathrm{v\,HI}}/T}\right)^{-1}$$

$$\frac{q_{0\mathrm{H}_2}}{V} = \left(\frac{2\pi M_{\mathrm{H}_2} kT}{Lh^2}\right)^{3/2}\left(\frac{T}{2\Theta_{\mathrm{r\,H}_2}}\right)\left(1-\mathrm{e}^{-\Theta_{\mathrm{v\,H}_2}/T}\right)^{-1}$$

$$\frac{q_{0\mathrm{I}_2}}{V} = \left(\frac{2\pi M_{\mathrm{I}_2} kT}{Lh^2}\right)^{3/2}\left(\frac{T}{2\Theta_{\mathrm{r\,I}_2}}\right)\left(1-\mathrm{e}^{-\Theta_{\mathrm{v\,I}_2}/T}\right)^{-1}$$

$$\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{2D_{\mathrm{HI}} - D_{\mathrm{H}_2} - D_{\mathrm{I}_2}}{LkT}\right)$$

$$= \exp\left(-\frac{(2\times 294.97 - 431.96 - 148.74)\times 10^3}{6.022\times 10^{23}\times 13.81\times 10^{-24}\times 1000}\right)$$

$$= 0.329$$

∴ $$K^\ominus = \left(\frac{M_{\mathrm{H}_2} M_{\mathrm{I}_2}}{M_{\mathrm{HI}}^2}\right)^{3/2}\left(\frac{\Theta_{\mathrm{r\,HI}}^2}{4\Theta_{\mathrm{r\,H}_2}\Theta_{\mathrm{r\,I}_2}}\right)\frac{\left(1-\mathrm{e}^{-\Theta_{\mathrm{v\,HI}}/T}\right)^2}{\left(1-\mathrm{e}^{-\Theta_{\mathrm{v\,H}_2}/T}\right)\left(1-\mathrm{e}^{-\Theta_{\mathrm{v\,I}_2}/T}\right)}$$

$$\times \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0}{kT}\right)$$

$$= \left[\frac{2.016\times 253.809}{(127.912)^2}\right]^{3/2} \times \left[\frac{(9.43)^2}{4\times 87.5\times 0.0537}\right]$$

$$\times \frac{[1-\exp(-3209/1000)]^2}{[1-\exp(-6320/1000)][1-\exp(-309/1000)]} \times 0.329$$

$$= 0.0299$$