高等学校理工类课程学习辅导书

物理化学题解

吉林大学化学学院

杨永华　杨　桦　宋利珠　吴凤清　编

高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

高等学校理工类课程学习辅导书

物理化学题解

Wuli Huaxue Tijie

吉林大学化学学院

杨永华　杨　桦　宋利珠　吴凤清　编

高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS　BEIJING

内容简介

本书是杨永华主编《物理化学》(高等教育出版社，2012 年 1 月)的配套教学参考书。全书包括：统计热力学基础、热力学第一定律及应用、热力学第二定律、热力学在多组分体系中的应用、相平衡、化学平衡、化学动力学基础、基元反应速率理论与几种特殊反应的动力学、电化学、界面现象与胶体分散体系，共 10 章。各章分基本公式与习题解答两部分，对主教材中的全部习题均做了详尽的解答。最后，本书还提供了吉林大学近 10 年来硕士研究生入学考试的物理化学试题(包括综合卷)及解答。

本书可作为综合性大学、师范院校、工科院校及其他高校的本科生学习物理化学课程和考研复习时的参考书，也可供从事化学及相关专业教学和科研工作人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学题解 / 杨永华等编． — 北京 ：高等教育出版社，2012.5
ISBN 978-7-04-034343-4

I．①物… II．①杨… III．①物理化学－高等学校－题解 IV．①064-44

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第063796号

策划编辑 鲍浩波　责任编辑 曹 瑛　封面设计 于文燕　版式设计 杜微言
插图绘制 杜晓丹　责任校对 杨雪莲　责任印制 韩 刚

出版发行 高等教育出版社
社　　址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100120
印　　刷 北京市四季青双青印刷厂
开　　本 787mm×1092mm 1/16
印　　张 28 25
字　　数 690千字
购书热线 010-58581118
咨询电话 400-810-0598
网　　址 http://www hep.edu cn
　　　　 http://www hep com cn
网上订购 http://www landraco com
　　　　 http://www landraco com cn
版　　次 2012年5月第1版
印　　次 2012年5月第1次印刷
定　　价 40 90元

物 料 号 34343-00

前 言

本书是杨永华主编《物理化学》(高等教育出版社,2012年1月)的配套教学参考书。

物理化学是高等学校化学及相关专业的一门重要基础课,是众多专业招收硕士研究生的必考科目。这门课程在本科生的培养及学生未来从事的科研工作中所起的作用毋庸置疑。从2003年起,中国科学院将化学、化工、生物、材料、冶金等专业招收研究生专业课考试科目从原来的三门减为两门,物理化学是唯一的一门必考科目,且考试分数的设置也从原来的100分增至150分。物理化学的重要性由此可见一斑。

学好物理化学并非易事。物理化学属于交叉学科,涉及的知识面广泛,要求数理基础扎实,而且本课程中涉及的基本概念、基本原理比较抽象,难以理解;数学公式较多,难以把握和准确应用,令初学者感到不同程度的困难。学生普遍反映学过之后不会做题,遇到稍难的题目,不知所措,无从下手;久而久之,失去信心。为帮助读者走出困境,我们编写了这本参考书。

实践表明,演算习题是学习物理化学的一个十分重要的环节。初学者只有亲自做一定数量的题目才能理解和掌握这门课程的精髓。通过习题的演算和思考,不仅能考查对所学知识的理解和运用程度,巩固书本知识,还能培养学生独立分析问题和解决问题的能力,培养他们的科学思维方法和创新意识。

本书力争做到题目类型齐全,难易程度不一,综合程度各异,具有广泛性和代表性,各类读者均能从中受益。编写时,试图着重指明解题的思路、方法与技巧,注重启发性。解答争取做到严谨详尽、书写准确、条理清晰、适合自学。为拓展读者视野,收到事半功倍之效果,对部分题目给出了多种解法。

本书采用国际单位制(SI)及中华人民共和国国家标准。运算时各物理量均代入单位。对标准压力取值为1×10^5 Pa,记为$p^\ominus$。

本书分习题解答与吉林大学硕士研究生入学考试物理化学试题(包括综合卷)及解答两部分。习题解答部分共设十章,每章在解答之前给出解题所用的基本公式。习题解答部分由杨永华教授编写,研究生入学考试试题由宋利珠教授提供并解答。杨桦教授、吴凤清教授对部分题解进行了核对验算并抄写了部分书稿。

限于编者水平,书中遗漏、错误和不妥之处在所难免,敬请读者批评指正。

编者

2010年10月于长春

目　录

第一章　统计热力学基础 …………………… 1

一、基本公式 …………………………… 1
二、习题解答 …………………………… 4

第二章　热力学第一定律及应用 ………… 35

一、基本公式 …………………………… 35
二、习题解答 …………………………… 37

第三章　热力学第二定律 ………………… 81

一、基本公式 …………………………… 81
二、习题解答 …………………………… 86

第四章　热力学在多组分体系中的应用 ……………………………… 133

一、基本公式 …………………………… 133
二、习题解答 …………………………… 138

第五章　相平衡 …………………………… 169

一、基本公式 …………………………… 169
二、习题解答 …………………………… 170

第六章　化学平衡 ………………………… 196

一、基本公式 …………………………… 196
二、习题解答 …………………………… 199

第七章　化学动力学基础 ………………… 237

一、基本公式 …………………………… 237
二、习题解答 …………………………… 239

第八章　基元反应速率理论与几种特殊反应的动力学 ………………… 299

一、基本公式 …………………………… 299
二、习题解答 …………………………… 302

第九章　电化学 …………………………… 334

一、基本公式 …………………………… 334
二、习题解答 …………………………… 337

第十章　界面现象与胶体分散体系 …… 380

一、基本公式 …………………………… 380
二、习题解答 …………………………… 383

吉林大学硕士研究生入学考试物理化学试题及解答 …………………………… 404

一、综合卷物理化学部分试题及解答 …… 404
2006 年试题及解答 ………………… 404
2007 年试题及解答 ………………… 406
2008 年试题及解答 ………………… 408
2009 年试题及解答 ………………… 411
2010 年试题及解答 ………………… 415
二、物理化学试卷试题及解答(结构化学部分略) ………………………… 418
2005 年试题及解答 ………………… 418
2006 年试题及解答 ………………… 423
2007 年试题及解答 ………………… 426
2008 年试题及解答 ………………… 431
2009 年试题及解答 ………………… 436
2010 年试题及解答 ………………… 440

第一章　统计热力学基础

一、基本公式

统计力学的基本假设

等概率原理　　$P_i = \frac{1}{\Omega}$　　$\sum_i P_i = 1$

宏观量是微观量的平均值原理　　$F = \overline{F} = \sum_{i=1}^{\Omega} f_i P_i = \frac{1}{\Omega}\sum_{i=1}^{\Omega} f_i$

能级公式

三维平动子　　$\varepsilon_t = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2}+\frac{n_y^2}{b^2}+\frac{n_z^2}{c^2}\right)$

$n_x、n_y、n_z = 1,2,3,\cdots$

刚性转子　　$\varepsilon_r = J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2 I}$　　$J = 0,1,2,\cdots$

$I = \mu r^2$　　$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$

一维谐振子　　$\varepsilon_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu$　　$v = 0,1,2,\cdots$

能级分布

某一种分布的微观状态数

可别粒子系	等同粒子系	费米-狄拉克体系	玻色-爱因斯坦体系
$W_D = N!\prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$	$W_D = \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$	$W_D = \prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!}$	$W_D = \prod_i \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i!(g_i - 1)!}$

各种可能分布的总微观状态数

$\Omega = \sum_D W_D = N!\sum_{\substack{D \\ (U,N)}}\prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$	$\Omega = \sum_{\substack{D \\ (U,N)}}\prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$	$\Omega = \sum_{\substack{D \\ (U,N)}}\prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!}$	$\Omega = \sum_{\substack{D \\ (U,N)}}\prod_i \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i!(g_i - 1)!} = \sum_{\substack{D \\ (U,N)}}\prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$ （当 $g_i \gg n_i$ 时）

玻耳兹曼分布定律

$$\frac{n_i^*}{N}=\frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}=\frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{Q}$$

量子统计

费米-狄拉克体系

$$n_i^*=\frac{g_i}{e^{-\alpha-\beta\varepsilon_i}+1}$$

玻色-爱因斯坦体系

$$n_i^*=\frac{g_i}{e^{-\alpha-\beta\varepsilon_i}-1}$$

$$\beta=-\frac{1}{kT}$$

玻耳兹曼分布定律的其他形式

两个能级上粒子数之比

$$\frac{n_i^*}{n_j^*}=\frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{g_j e^{-\varepsilon_j/kT}}$$

若规定最低能级的 $\varepsilon_0=0$,则任一能级与最低能级粒子数(n_0^*)的关系为

$$n_i^*=n_0^* e^{-E_i/RT} \qquad E_i=L\varepsilon_i$$

重力场中粒子的分布

$$n_i^*=n_0^* e^{-mgh/kT} \quad 或 \quad p=p_0 e^{-mgh/kT}$$

配分函数

粒子配分函数的定义

$$Q=\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}=\sum_j e^{-\varepsilon_j/kT}$$

(i——能级,j——量子态)

配分函数的因子分解

$$Q=Q_t Q_r Q_v Q_e Q_n=Q_t Q_{int}$$

能量零点选择对配分函数的影响

规定基态能量为零 $\quad Q_0=\sum_i g_i e^{-(\varepsilon_i-\varepsilon_0)/kT}$

规定基态能量为 ε_0(公共能量零点) $\quad Q=\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$

关系 $\quad Q=e^{-\varepsilon_0/kT}Q_0$

配分函数的求算

核自旋运动配分函数(规定核基态能量为零时)

$$Q_{0,\mathrm{n}}=g_{0,\mathrm{n}}=2I+1$$

电子运动配分函数(规定电子基态能量为零时)

$$Q_{0,\mathrm{e}}=g_{0,\mathrm{e}}=2j+1 \quad \text{(对单原子分子)}$$

平动配分函数

$$\begin{aligned}Q_{\mathrm{t}} &=\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{1/2}L \quad \text{(一维)}\\ &=\frac{2\pi mkT}{h^2}A \quad \text{(二维)}\\ &=\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}V \quad \text{(三维)}\\ &=\left(\frac{2\pi MRT}{h^2L^2}\right)^{3/2}V_{\mathrm{m}} \quad \text{(三维)}\end{aligned}$$

转动配分函数

线形　$$Q_{\mathrm{r}}=\frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2}=\frac{T}{\sigma\Theta_{\mathrm{r}}} \qquad \Theta_{\mathrm{r}}=\frac{h^2}{8\pi^2 Ik}$$

非线形　$$\begin{aligned}Q_{\mathrm{r}} &=\frac{8\pi^2(2\pi kT)^{3/2}}{\sigma h^3}(I_xI_yI_z)^{1/2}\\ &=\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma}\left(\frac{T^3}{\Theta_x\Theta_y\Theta_z}\right)^{1/2}\end{aligned}$$

振动配分函数

双原子分子

$$Q_{\mathrm{v}}=\frac{\mathrm{e}^{-h\nu/2kT}}{1-\mathrm{e}^{-h\nu/kT}}=\frac{\mathrm{e}^{-\Theta_{\mathrm{v}}/2T}}{1-\mathrm{e}^{-\Theta_{\mathrm{v}}/T}}$$

$$Q_{0,\mathrm{v}}=\frac{1}{1-\mathrm{e}^{-\Theta_{\mathrm{v}}/T}} \quad \text{(振动基态能量为零时)}$$

$$\Theta_{\mathrm{v}}=\frac{h\nu}{k}=\frac{hc}{k}\tilde{\nu}$$

多原子分子

$$Q_{\mathrm{v}}=\prod_{i=1}^{\binom{3n-5}{3n-6}}\frac{\mathrm{e}^{-\Theta_{\mathrm{v},i}/2T}}{1-\mathrm{e}^{\Theta_{\mathrm{v},i}/T}} \qquad \begin{array}{l}\text{线形 } i=1,2,\cdots,3n-5\\ \text{非线形 } i=1,2,\cdots,3n-6\end{array}$$

$$Q_{0,\mathrm{v}}=\prod_{i=1}^{\binom{3n-5}{3n-6}}\frac{1}{\mathrm{e}^{-\Theta_{\mathrm{v},i}/T}} \quad \text{(振动基态能量为零时)}$$

分子的全配分函数

单原子分子　$$Q_0=Q_{0,\mathrm{n}}Q_{0,\mathrm{e}}Q_{0,\mathrm{t}}=g_{0,\mathrm{n}}g_{0,\mathrm{e}}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}V$$

双原子分子　$$Q_0=Q_{0,\mathrm{n}}Q_{0,\mathrm{e}}Q_{0,\mathrm{r}}Q_{0,\mathrm{v}}Q_{0,\mathrm{t}}$$

$$=g_{0,n}g_{0,e}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}V\frac{T}{\sigma\Theta_r}\frac{1}{1-e^{-\Theta_v/T}}$$

多原子分子 $$Q_0=g_{0,n}g_{0,e}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}V\frac{T}{\sigma\Theta_r}\prod_{i=1}^{\binom{3n-5}{3n-6}}\frac{1}{1-e^{-\Theta_{v,i}/T}}$$

二、习题解答

1. 已知三维平动子的能级公式为

$$\varepsilon_t=\frac{h^2}{8mV^{2/3}}(n_1^2+n_2^2+n_3^2)$$

若令 $n_1^2+n_2^2+n_3^2=k^2$，问当 $k=3$ 和 6 时，能级简并度 g_t 各为多少？在 k 等于 3 和 6（$\varepsilon_3\leqslant\varepsilon_t\leqslant\varepsilon_6$）的范围内，共有多少个能级和平动运动状态？

［解］ 当 $k=3$ 时，

$$k^2=n_1^2+n_2^2+n_3^2=9$$

$$\varepsilon_3=\frac{h^2}{8mV^{2/3}}\times 9$$

n_1	n_2	n_3
1	2	2
2	2	1
2	1	2

$g_t=3$

当 $k=6$ 时，

$$k^2=n_1^2+n_2^2+n_3^2=36$$

$$\varepsilon_6=\frac{h^2}{8mV^{2/3}}\times 36$$

2	4	4
4	4	2
4	2	4

$g_t=3$

在 $\varepsilon_3\leqslant\varepsilon_t\leqslant\varepsilon_6$ 内，

能级	n_1	n_2	n_3	k^2	状态数
ε_3	1	2	2	9	3
	1	2	3	14	6
	1	2	4	21	6
	1	2	5	30	6
	1	1	3	11	3
	1	1	4	18	3
	1	1	5	27	3
	1	3	3	19	3
	1	3	4	26	6
	1	3	5	35	6
	1	4	4	33	3

能级	n_1	n_2	n_3	k^2	状态数
	2	2	2	12	1
	2	2	3	17	3
	2	2	4	24	3
	2	2	5	33	3
	2	3	3	22	3
	2	3	4	29	6
	3	3	3	27	1
	3	3	4	34	3
ε_6	2	4	4	36	3

能级由 ε_3 到 ε_6 共有 20 个能级，去掉能级 ε_3、ε_6 及两组简并能级（$k^2=27$，$k^2=33$）后，在 $\varepsilon_3\sim\varepsilon_6$ 内共有能级 16 个，平动子的运动状态数为 74。

2. 若取双原子分子的转动惯量 $I=10\times10^{-40}\ \text{g}\cdot\text{cm}^2$，则其第三第四转动能级的能量间隔 $\Delta\varepsilon_r$ 等于多少？

［解］
$$\varepsilon_r=J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2 I}\qquad J=0,1,2,\cdots$$

第三能级 $J=2$，第四能级 $J=3$。

$$\Delta\varepsilon_r=[3(3+1)-2\times(2+1)]\frac{(6.626\times10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s})^2}{8\times(3.14)^2\times10\times10^{-40}\times10^{-7}\ \text{kg}\cdot\text{m}^2}$$
$$=3.34\times10^{-22}\ \text{J}$$

3. 已知运动于边长为 10 cm 的立方容器中的氮气分子的质量 $m=4.65\times10^{-23}$ g，转动惯量 $I=13.9\times10^{-40}\ \text{g}\cdot\text{cm}^2$，振动波数 $\tilde{\nu}=2\,360\ \text{cm}^{-1}$。试验算 N_2 的两个最低相邻能级的能量间隔为 $\Delta\varepsilon_t\approx1\times10^{-19}kT$，$\Delta\varepsilon_r\approx\frac{1}{100}kT$，$\Delta\varepsilon_v\approx10kT$（$T$ 取室温 300 K）。

［解］（1）平动

$$\varepsilon_t=\frac{h^2}{8mV^{2/3}}(n_1^2+n_2^2+n_3^2)$$

$$\varepsilon_1=\frac{h^2}{8mV^{2/3}}\times3\qquad \varepsilon_2=\frac{h^2}{8mV^{2/3}}\times6$$

$$\Delta\varepsilon_t=\frac{h^2}{8mV^{2/3}}\times(6-3)=\frac{(6.626\times10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s})^2}{8\times4.65\times10^{-26}\ \text{kg}\times10^{-2}\ \text{m}^2}\times3$$
$$=3.54\times10^{-40}\ \text{J}$$
$$\approx1\times10^{-19}\ kT$$
$$(kT=1.38\times10^{-23}\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\times300\ \text{K}=4.14\times10^{-21}\ \text{J})$$

（2）转动

$$\varepsilon_r=J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2 I}\qquad J=0,1,2,\cdots$$

$$\Delta\varepsilon_r=[1(1+1)-0]\frac{h^2}{8\pi^2 I}=\frac{h^2}{4\pi^2 I}$$

$$=\frac{(6.626\times10^{-34}\ \mathrm{J\cdot s})^2}{4\times(3.14)^2\times13.9\times10^{-40}\times10^{-3}\times10^{-4}\ \mathrm{kg\cdot m^2}}$$

$$=8.01\times10^{-23}\ \mathrm{J}$$

$$\approx2.0\times10^{-2}\ kT=\frac{2}{100}kT$$

（3）振动

$$\varepsilon_v=\left(v+\frac{1}{2}\right)h\nu \qquad v=0,1,2,\cdots$$

$$\Delta\varepsilon_v=h\nu=hc\tilde{\nu}$$

$$=6.626\times10^{-34}\ \mathrm{J\cdot s}\times2.9979\times10^{8}\ \mathrm{m\cdot s^{-1}}\times2360\times10^{2}\ \mathrm{m^{-1}}$$

$$=4.69\times10^{-20}\ \mathrm{J}$$

$$\approx10\ kT$$

4. 从 HCl 分子光谱中的转动谱线，测出两相邻谱线间波数差为 20.83 $\mathrm{cm^{-1}}$，求 HCl 分子中原子间距离 r。

［解］ 先由转动能级公式求出转动惯量 I，再由此求出核间距 r。

初始状态 J 的转动能量

$$\varepsilon_J=J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2 I}$$

改变后状态 J' 的转动能量

$$\varepsilon_{J'}=(J+1)(J+2)\frac{h^2}{8\pi^2 I}$$

两相邻谱线间的能量差

$$\Delta\varepsilon_r=\varepsilon_{J'}-\varepsilon_J=\frac{h^2(J+1)}{4\pi^2 I}$$

且 $\Delta\varepsilon_r=h\nu=hc\tilde{\nu}$，代入上式得

$$\tilde{\nu}=\frac{h(J+1)}{4\pi^2 Ic}$$

两相邻谱线间的波数差

$$\Delta\tilde{\nu}=\tilde{\nu}_2-\tilde{\nu}_1=\frac{h}{4\pi^2 Ic}$$

即

$$I=\frac{h}{4\pi^2 c\Delta\tilde{\nu}}$$

或

$$\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}r^2=\frac{h}{4\pi^2 c\Delta\tilde{\nu}}$$

$$m_1=\frac{1.008\times10^{-3}\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}}{6.022\times10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}}=1.674\times^{-27}\ \mathrm{kg}$$

$$m_2=\frac{35.5\times10^{-3}\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}}{6.022\times10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}}=5.895\times10^{-26}\ \mathrm{kg}$$

代入上式得

$$r^2=\frac{6.626\times10^{-34}\ \text{J·s}\times(1.674\times10^{-27}+5.895\times10^{-26})\ \text{kg}}{4\times(3.14)^2\times2.9979\times10^{8}\ \text{m·s}^{-1}\times2083\ \text{m}^{-1}\times1.674\times10^{-27}\ \text{kg}\times5.895\times10^{-26}\ \text{kg}}$$
$$=1.653\times10^{-20}\ \text{m}^2$$
$$r=1.29\times10^{-10}\ \text{m}$$

5. 有三个穿黄色、两个穿灰色、一个穿蓝色制服的人一起列队。

(1) 试问有多少种队形?

(2) 现设穿黄色制服的人有三种徽章可任取一种佩带,穿灰色的有两种徽章,穿蓝色的有四种徽章,在此种情况下又有多少种队形?

［解］ (1) 这相当于 6 个三种不同颜色球的全排列。6 个球的全排列共有 6! 种排法,但其中 3 个黄球交换位置的排列法(3! 种)属于同一种(不构成新花样),应在 6! 个总排列数中扣除(除以 3!),同理还应除以 2! 和 1!。此种情况可视为可别粒子按非简并能级的某种分布方式的微观状态数。

$$n_1=3,n_2=2,n_3=1$$
$$N=n_1+n_2+n_3=6$$
$$\text{队形数}=\frac{N!}{\prod_i n_i!}=\frac{6!}{3!\ 2!\ 1!}=60$$

(2) 此种情况相当于可别粒子按简并能级某种分布方式的微观状态数。

$$n_1=3,n_2=2,n_3=1$$
$$g_1=3,g_2=2,g_3=4$$
$$\text{队形数}=N!\prod_i\frac{g_i^{n_i}}{n_i!}=6!\cdot\frac{3^3}{3!}\cdot\frac{2^2}{2!}\cdot\frac{4^1}{1!}$$
$$=25\,920$$

6. 设有一个粒子体系由三个线性谐振子组成,体系的能量为$\frac{11}{2}h\nu$。三个谐振子分别绕定点 a、b、c 振动。求能级分布的方式数、微观状态数及各种分布出现的概率。

［解］ 对于振动 $\varepsilon_v=\left(v+\frac{1}{2}\right)h\nu$,各种分布类型要满足两个约束条件:

$$U=\sum_i n_i\varepsilon_i=\frac{11}{2}h\nu$$
$$N=\sum_i n_i=3$$

共有以下四种分布类型:

分布 / 能级	分布类型														
	A($n_0=2,n_4=1$)			B($n_1=2,n_2=1$)			C($n_0=1,n_2=2$)			D($n_0=n_1=n_3=1$)					
$\varepsilon_4=\frac{9}{2}h\nu$	a	b	c												
$\varepsilon_3=\frac{7}{2}h\nu$										a	a	b	b	c	c

续表

能级 \ 分布	分布类型														
	A($n_0=2,n_4=1$)			B($n_1=2,n_2=1$)			C($n_0=1,n_2=2$)			D($n_0=n_1=n_3=1$)					
$\varepsilon_2=\frac{5}{2}h\nu$				a	b	c	bc	ac	ab						
$\varepsilon_1=\frac{3}{2}h\nu$				bc	ac	ab				b	c	a	c	a	b
$\varepsilon_0=\frac{1}{2}h\nu$	bc	ac	ab				a	b	c	c	b	c	a	b	a
微观状态数	3			3			3			6					

每种分布类型的微观状态数

$$W_A=\frac{3!}{2!\ 1!}=3$$

$$W_B=\frac{3!}{2!\ 1!}=3$$

$$W_C=\frac{3!}{1!\ 2!}=3$$

$$W_D=\frac{3!}{1!\ 1!\ 1!}=6$$

总微观状态数

$$\Omega=\sum_j W_j=W_A+W_B+W_C+W_D=15$$

各种分布出现的概率

$$P_A=\frac{3}{15}=\frac{1}{5},P_B=\frac{3}{15}=\frac{1}{5},P_C=\frac{3}{15}=\frac{1}{5},P_D=\frac{6}{15}=\frac{2}{5}$$

7. 假设某个分子所允许的能级为 0、ε、2ε 和 3ε，能级是非简并的。

(1) 试问由 6 个这样可别的粒子组成的体系，当体系的总能量为 3ε 时，共有多少种分布类型？每种分布类型的概率是多少？

(2) 若第 0 能级和 ε 能级是非简并的，而 2ε 和 3ε 能级的简并度分别为 6 和 10，每种分布类型的概率又如何？

[解] (1) 共有 A、B、C 三种分布类型，每种分布类型满足约束条件：

$$U=\sum_i n_i\varepsilon_i=3\varepsilon$$

$$N=\sum_i n_i=6$$

能级	分布类型		
	A	B	C
3ε	1	0	0
2ε	0	1	0
ε	0	1	3
0	5	4	3

每种分布类型的微观状态数由 $W=N!\prod_i \frac{1}{n_i!}$ 计算。

$$W_A=\frac{6!}{5!\ 1!}=6$$

$$W_B=\frac{6!}{4!\ 1!\ 1!}=30$$

$$W_C=\frac{6!}{3!\ 3!}=20$$

总微观状态数

$$\Omega=\sum_j W_j=W_A+W_B+W_C=56$$

各种分布类型的概率

$$P_A=\frac{6}{56}=\frac{3}{28},P_B=\frac{30}{56}=\frac{15}{28},P_C=\frac{20}{56}=\frac{5}{14}$$

(2) 用 $W=N!\prod \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$ 计算每种分布类型的微观状态数。这里 $g_0=1,g_\varepsilon=1,g_{2\varepsilon}=6,g_{3\varepsilon}=10$。

$$W_A=6!\ \cdot\frac{1^5\times 10^1}{5!\ 1!}=60$$

$$W_B=6!\ \cdot\frac{1^4\times 1^1\times 6^1}{4!\ 1!\ 1!}=180$$

$$W_C=6!\ \cdot\frac{1^3\times 1^3}{3!\ 3!}=20$$

总微观状态数

$$\Omega=\sum_j W_j=W_A+W_B+W_C=260$$

各种分布类型的概率

$$P_A=\frac{60}{260}=\frac{3}{13},P_B=\frac{180}{260}=\frac{9}{13},P_C=\frac{20}{260}=\frac{1}{13}$$

8. 设有一圆柱形铁皮箱，体积为

$$V_0=\pi R^2L=1\,000\ \text{cm}^3$$

铁皮面积为 $S=2\pi R^2+2\pi RL$。试问当铁皮面积为最小时，圆柱半径 R 和高 L 之间有何关系？并计算最少需要消耗多大面积的铁皮？

［解］ 已知铁皮面积

$$S(R,L)=2\pi R^2+2\pi RL$$

限制条件

$$g(R,L)=\pi R^2L-1\,000\ \text{cm}^3=0$$

引入未定乘子 α，定义函数

$$F(R,L,\alpha)=S(R,L)+\alpha g(R,L)$$
$$=2\pi R^2+2\pi RL+\alpha(\pi R^2 L-1\,000\ \mathrm{cm}^3)$$

要使铁皮面积 S 最小，R、L 值应满足下列方程：

$$\left(\frac{\partial F}{\partial R}\right)_{L,\alpha}=4\pi R+2\pi L+2\alpha\pi LR=0 \tag{1}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_{R,\alpha}=2\pi R+\alpha\pi R^2=0 \tag{2}$$

由式(2)得

$$\alpha=-\frac{2}{R} \tag{3}$$

将式(3)代入式(1)得

$$L=2R$$

即当圆柱高 L 为其半径 R 的二倍时，铁皮面积最小。

$$S=2\pi R^2+2\pi RL=6\pi R^2 \tag{4}$$

求 R 值：

$$V_0=\pi R^2 L=1\,000\ \mathrm{cm}^3$$

即
$$\pi R^2(2R)=1\,000\ \mathrm{cm}^3$$
$$R=5.42\ \mathrm{cm}$$

则
$$L=2R=10.84\ \mathrm{cm}$$

将 R 值代入式(4)，求得铁皮面积

$$S=6\pi R^2=6\times3.14\times(5.42\ \mathrm{cm})^2=553.5\ \mathrm{cm}^2$$

最少要消耗 553.5 cm^2 的铁皮。

9. 设有一座 10 层楼宿舍，每一层有一万个编号房间，宿舍内共住 100 人，每层分住 10 人。

(1) 如果不考虑这 100 人的姓名，每个房间所住人数不限，住法数目为多少？

(2) 如果不考虑这 100 人的姓名，每个房间至多住一个人时，则住法数目是多少？

(3) 如果考虑这 100 人的姓名，上述两种情况的住法如何修正？

(4) 比较分析(1)与(2)两种住法。

[解] (1) 每层住人数 $n_i=10$，每层有房间 $g_i=10\,000$ 个。把 10 个人分配在 10 000 个房间中的方式数，相当于把 10 个人与分隔 10 000 个房间的(10 000－1)个间壁排成一列的方式数。由于 10 个人不计姓名，即不可分辨，相互调换位置的 10！种排列不会构成新的排列方式，故以 10！除之。同理，(10 000－1)个间壁互换位置也不产生新的排列方式，故再以(10 000－1)！除之。这样，每一层的住法数目为

$$\frac{(10\,000+10-1)!}{10!\,(10\,000-1)!}$$

因每层住法是互为独立事件，且每一层都相同，故总住法数为

$$\left[\frac{(10+10\,000-1)!}{10!\ (10\,000-1)!}\right]^{10}=\left[\frac{10\,009!}{10!\ 9\,999!}\right]^{10}$$
$$=\prod_{10}\frac{(n_i+g_i-1)!}{n_i!(g_i-1)!}$$

(2) 若每个房间最多只住一个人，每层住 10 人需 10 个房间，这相当于从每层 10 000 个房间中选出 10 个房间的选法数。

$$C_{g_i}^{n_i}=C_{10\,000}^{10}=\frac{10\,000!}{10!\ (10\,000-10)!}$$

总的住法数为

$$\left[\frac{10\,000!}{10!\ (10\,000-10)!}\right]^{10}=\left[\frac{10\,000!}{10!\ 9\,999!}\right]^{10}$$
$$=\prod_{10}\frac{g_i!}{n_i!(g_i-n_i)!}$$

(3) 如果考虑这 100 人的姓名，上述两种情况的住法将会改变。

每个房间最多住 1 人时，10 个人在 10 个房间的住法为 10!，100 个人分到 10 层楼的分法为 $\frac{100!}{(10!)^{10}}$，从 10 000 个房间中挑选 10 个房间住人的挑法为

$$C_{10\,000}^{10}=\frac{10\,000!}{10!\ 9\,990!}$$

总住法数为

$$\frac{100!}{(10!)^{10}}\left[\frac{10\,000!}{10!\ 9\,990!}\times 10!\right]^{10}=100!\ \left[\frac{10\,000!}{10!\ 9\,990!}\right]^{10}$$
$$=N!\prod_{10}\frac{g_i!}{n_i!(g_i-n_i)!}$$

每个房间所住人数不限时，100 个人分到 10 层楼的分法为$\frac{100!}{(10!)^{10}}$，10 个人在 10 000 个房间中的住法为$(10\,000)^{10}$，今有 10 层楼，住法为$[(10\,000)^{10}]^{10}$。

总住法数为

$$\frac{100!}{(10!)^{10}}\times[(10\,000)^{10}]^{10}=100!\ \left[\frac{(10\,000)^{10}}{10!}\right]^{10}$$
$$=N!\prod_{10}\frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

(4) 比较(1)、(2)两种住法：

$$\frac{\text{住法(2)}}{\text{住法(1)}}=\frac{\left[\dfrac{10\,000!}{9\,990!}\right]^{10}}{\left[\dfrac{10\,009!}{10!\ 9\,999!}\right]^{10}}$$

$$\approx(0.999)^{10}\approx0.990$$

两种住法基本等同。第二种住法是第一种全部住法中的一种，即属于均匀分布(每房间只 1 人)的这种，故第二种住法包括在第一种中，且处于绝对优势。

10. 在体积 V 中含有 N_A 个 A 和 N_B 个 B 分子，打开阀门后有 M 个分子流出去。在 M 个分子中有 m_A 个 A 和 m_B 个 B 分子的概率是多少?

［解］ 由 N_A 个 A 分子中取出 m_A 个 A 分子的方式数为

$$\frac{N_A!}{m_A!\ (N_A-m_A)!}$$

由 N_B 个 B 分子中取出 m_B 个 B 分子的方式数为

$$\frac{N_B!}{m_B!\ (N_B-m_B)!}$$

由(N_A+N_B)个分子中取出 M 个分子的取法是

$$\frac{(N_A+N_B)!}{M!\ (N_A+N_B-M)!}$$

所以，对于指定一种取法 M 中，同时含有 m_A 个 A 和 m_B 个 B 的概率是

$$P=\frac{\dfrac{N_A!}{m_A!\ (N_A-m_A)!}\cdot\dfrac{N_B!}{m_B!\ (N_B-m_B)!}}{\dfrac{(N_A+N_B)!}{M!\ (N_A+N_B-M)!}}$$

11. 设 N 个理想气体分子处于体积 V 中，试求

(1) n 个气体分子处于体积 v(v 是 V 的一部分)中的概率为

$$P(n)=\frac{N!}{n!\ (N-n)!}\left(\frac{v}{V}\right)^n\left(1-\frac{v}{V}\right)^{N-n}$$

(2) 对应极大概率的 n 值。

［解］ (1) 指定某个分子处于 v 中的概率

$$P_1=\frac{v}{V}$$

这个分子处于 v 外的概率

$$P_2=1-P_1=1-\frac{v}{V}$$

指定的 n 个分子处在 v 中的概率

$$P_1^n=\left(\frac{v}{V}\right)^n$$

剩余的$(N-n)$个分子处在 v 外的概率

$$P_2^{N-n}=\left(1-\frac{v}{V}\right)^{N-n}$$