



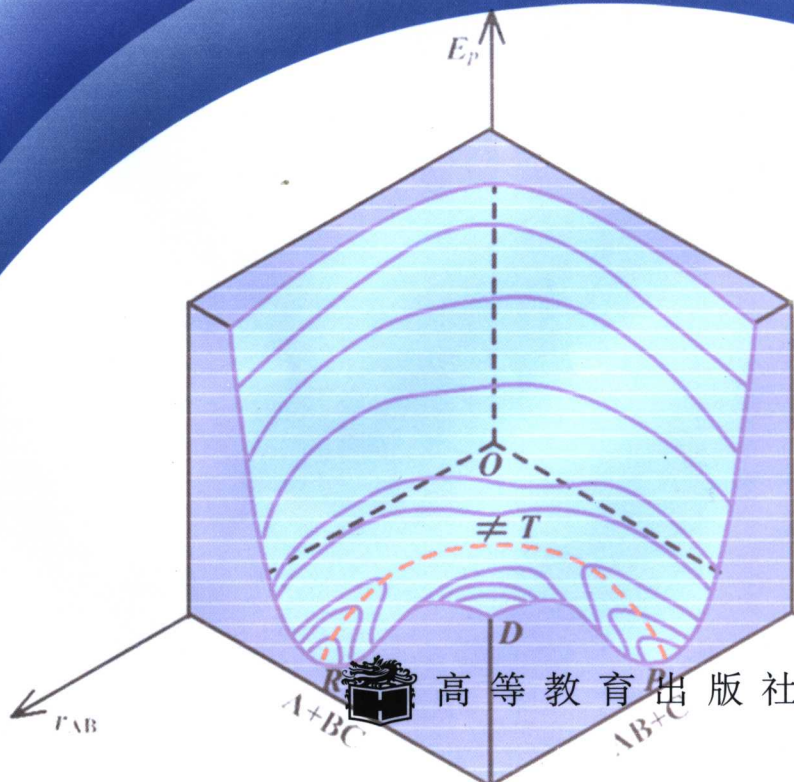
普通高等教育“十五”国家级规划教材配套参考书

Physical Chemistry

南京大学化学化工学院

孙德坤 沈文霞 姚天扬 侯文华 编

物理化学 学习指导



高等教育出版社

普通高等教育“十五”国家级规划教材配套参考书

物理化学学习指导

南京大学化学化工学院

孙德坤 沈文霞 姚天扬 侯文华 编

高等教育出版社

内 容 提 要

本书为普通高等教育“十五”国家级规划教材《物理化学》(第五版)的配套参考书,全书共十四章。各章结构分为基本公式和内容提要、思考题(附选解)和例题、习题解答、自测题(附答案)四个部分。本书最后附有六套硕士学位研究生入学考试试题和答案。本书可独立使用,作为高等院校物理化学教师和学生的习题集,也适于高年级学生考研复习使用。

本书可供高等院校物理化学教师和化学、化工等专业学生以及自学成才的学生参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学学习指导/孙德坤等编. —北京:高等教育出版社,2007.1

ISBN 978-7-04-020617-3

I. 物... II. 孙... III. 物理化学-高等学校-教学参考资料 IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 000416 号

策划编辑	鲍浩波	责任编辑	董淑静	封面设计	于文燕
责任绘图	黄建英	版式设计	陆瑞红	责任校对	王超
责任印制	毛斯璐				

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 100011
总 机 010-58581000

经 销 蓝色畅想图书发行有限公司
印 刷 北京宏伟双华印刷有限公司

开 本 787×960 1/16
印 张 43.25
字 数 810 000

购书热线 010-58581118
免费咨询 800-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landracom.com>
<http://www.landracom.com.cn>
畅想教育 <http://www.widedu.com>

版 次 2007年3月第1版
印 次 2007年3月第1次印刷
定 价 44.40 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 20617-00

序 言

在我国教育部高教司的领导下,陆续组建了“高等学校教学研究中心”和“化学学科教学指导委员会”(后者的前身是“高等学校理科化学教材编审委员会”)。这两个机构通过立项深入研究,制定了一系列的文件,大大推动了教学改革 的进程。其中最重要的一 项工作是:2004 年末最后定稿的《理科化学类专业和应用化学专业教学基本内容》。这一文件并不规定课程的设置,也没有规定讲课的深度,各校可以因地制宜,因材施教。这种适度的灵活性有利于学生的个性发展,课程设置也富有弹性,从而深受广大师生的欢迎。

根据上述文件,我们对第四版《物理化学》进行了适当的补充和修订,并于 2006 年出版发行了第五版。本书就是第五版教材的配套解题指导(或称为物理化学学习指导)。

物理化学作为化学学科的一个分支,发展很快,内容十分丰富。它与许多学科发生联系,互相渗透,从而又形成了许多新的分支。新的事实不断被发现,新的理论不断产生,日新月异。从这个意义上讲,即使对物理化学领域的某一分支做深入的了解,也不是一件容易的事。但是,物理化学作为大学中的一门基础课程,它毕竟有相对稳定的教学大纲和一定的教学基本要求,要完成学习任务,满足教学上的要求,并应该不是一桩难事,而关键在于掌握好的学习方法。与先行课相比,相对来说,在物理化学课程中涉及较多的抽象概念、理论、逻辑推理、数学公式和计算,这些都不能靠死记硬背。

物质的一些性质,常常可以用某种物理量来衡量,客观上这些物理量不是独立的而是彼此相互关联制约。公式则是表达物理量之间彼此联系的最简捷的方法。有些看起来很简单的公式,却反映着客观世界中十分重要的普遍规律。因此必须了解公式的来源、物理意义、使用范围和限制条件,才能灵活地利用它解决一些具体问题。做好习题是学习物理化学的一个十分重要的手段。在解题过程中一方面可以帮助深入了解、熟悉课程内容,另一方面可以培养独立分析问题和解决问题的能力。我常对正在学习物理化学课程的青年同学们强调独立解题的重要性,特别对刚刚走上教学岗位的青年教师来说能掌握 400~500 道中等难度以上的题目,这对他以后的教学工作是十分重要的。

在进入 21 世纪之后,科学发展的进程比以往快得多,新的化合物不断被合

成,新的边缘学科不断出现,信息量成倍增加,面对这种急剧变化的形势,教材内容要更新,课程体系要改革,但是不论如何改革,教学过程的最终目的不仅仅是传授必要的专业基础知识,更重要的是传授获取知识的方法,提高逻辑思维能力,特别是培养学生的创新意识和科学品德。使学生具有继续学习的能力及潜在的继续发展能力。

我国著名的无机化学家戴安邦教授经常讲“授人以鱼,不如授人以渔”,这就是说给他鱼,不如教他捕鱼的方法。我国著名的教育家蒋南翔同志也讲过:“对一个初次进入森林的青年猎手,不能只给他干粮和猎枪,更重要的是要教他具有如何生存的本领和熟练掌握射击技术。”前辈的这些话,无不表明具有独立地去获取知识的本领是何等的重要。大学毕业离开学校走上工作岗位之后,具备这种本领的人就可以继续前进,取得新的成绩,而不具备这种能力的人,就会停滞不前。

能力的培养是多方面、多渠道的。在学习物理化学这门课程的过程中,显然通过解题可以提高逻辑思维能力和独立解决问题的能力。能力的培养不能立竿见影,不能一蹴而就,需要长期的积累。

我们反对“题海战术”,但绝不赞成不做题目或少做题目,我们反对互相抄袭,推崇通过自己的思维亲自动手解题,或者互相讨论,集思广益,发挥各自所长共同解决问题。经验证明,通过解适量的习题,可以加深对物理化学的理解和应用,也积累一些解决问题的方法。

本书是由孙德坤教授、沈文霞教授、姚天扬教授、侯文华教授根据南京大学编写的第五版《物理化学》一书编写而成。他们几位有丰富的教学经验和资料积累,相信本书的出版一定对在校的读者以及广大的自修读者能有所帮助。从大环境看,我国正在全面建设小康社会,把增强自主创新能力作为发展科学技术的战略基点。读者应该牢记,没有基础何来创新,只有基础扎实,才能在将来的工作中有所创新。

傅献彩

2006年7月于南京大学

编 者 的 话

为了配合南京大学傅献彩等编著的《物理化学》,我们先后编写了《物理化学学习指导》与第三版配套和《物理化学解题指导》与第四版配套,这次再版《物理化学学习指导》与第五版配套,在原来的基础上又增添了部分新的概念性题型、实用性题型和综合性题型。各章结构仍然分为基本公式和内容提要、思考题(附选解)和例题、习题解答、自测题(附答案)四个部分。本书最后附有六套硕士生入学考试试题和答案。全书采用以国际单位制(SI)为基础的《中华人民共和国法定计量单位》所规定的符号。书中第一、二、三、四、五章由孙德坤编写;第六、七章由姚天扬、侯文华、孙德坤编写,第八、九、十、十一、十二章由沈文霞、溥远编写,第十三、十四章由姚天扬、侯文华、沈文霞编写。

由于水平有限,疏漏或错误之处在所难免,敬请同行和读者指正。

编 者

2006年7月

目 录

第一章 气体	1
一、基本公式和内容提要	1
二、思考题和例题	4
(一) 思考题	4
(二) 思考题选解	5
(三) 例题	6
三、习题解答	22
四、自测题和答案	41
第二章 热力学第一定律	44
一、基本公式和内容提要	44
二、思考题和例题	50
(一) 思考题	50
(二) 思考题选解	53
(三) 例题	57
三、习题解答	84
四、自测题和答案	108
第三章 热力学第二定律	114
一、基本公式和内容提要	114
二、思考题和例题	118
(一) 思考题	118
(二) 思考题选解	121
(三) 例题	125
三、习题解答	149
四、自测题和答案	171
第四章 多组分系统热力学及其在溶液中的应用	176
一、基本公式和内容提要	176
二、思考题和例题	182
(一) 思考题	182

(二) 思考题选解	183
(三) 例题	185
三、习题解答	205
四、自测题和答案	222
第五章 相平衡	227
一、基本公式和内容提要	227
二、思考题和例题	235
(一) 思考题	235
(二) 思考题选解	236
(三) 例题	238
三、习题解答	256
四、自测题和答案	277
第六章 化学平衡	282
一、基本公式和内容提要	282
二、思考题和例题	285
(一) 思考题	285
(二) 思考题选解	286
(三) 例题	286
三、习题解答	297
四、自测题和答案	318
第七章 统计热力学基础	322
一、基本公式和内容提要	322
二、思考题和例题	326
(一) 思考题	326
(二) 思考题选解	328
(三) 例题	328
三、习题解答	336
四、自测题和答案	355
第八章 电解质溶液	359
一、基本公式和内容提要	359
二、思考题和例题	362
(一) 思考题	362
(二) 思考题选解	363
(三) 例题	366

三、习题解答	374
四、自测题和答案	399
第九章 可逆电池的电动势及其应用	403
一、基本公式和内容提要	403
二、思考题和例题	406
(一) 思考题	406
(二) 思考题选解	407
(三) 例题	409
三、习题解答	422
四、自测题和答案	459
第十章 电解与极化作用	465
一、基本公式和内容提要	465
二、思考题和例题	466
(一) 思考题	466
(二) 思考题选解	467
(三) 例题	468
三、习题解答	474
四、自测题和答案	491
第十一章 化学动力学基础(一)	495
一、基本公式和内容提要	495
二、思考题和例题	500
(一) 思考题	500
(二) 思考题选解	501
(三) 例题	504
三、习题解答	517
四、自测题和答案	555
第十二章 化学动力学基础(二)	560
一、基本公式和内容提要	560
二、思考题和例题	564
(一) 思考题	564
(二) 思考题选解	565
(三) 例题	567
三、习题解答	574
四、自测题和答案	601

第十三章 表面物理化学	605
一、基本公式和内容提要	605
二、思考题和例题	609
(一) 思考题	609
(二) 思考题选解	610
(三) 例题	611
三、习题解答	617
四、自测题和答案	628
第十四章 胶体分散系统和大分子溶液	633
一、基本公式和内容提要	633
二、思考题和例题	636
(一) 思考题	636
(二) 思考题选解	636
(三) 例题	637
三、习题解答	639
四、自测题和答案	651
附录(一)	657
南京大学硕士学位研究生入学考试试题	657
南京大学硕士学位研究生入学考试试题答案	674
附录(二)	679
基本常数表	679
主要参考书目	680

第一章

气 体

一、基本公式和内容提要

1. 气体分子动理论基本方程

$$pV = \frac{1}{3}mNu^2 \quad (1-1)$$

2. Dalton(道尔顿)分压定律

$$p = p_1 + p_2 + \cdots = (n_1 + n_2 + \cdots)RT/V \quad (1-2)$$

在此,分压是指:同一温度下,各种气体单独存在,并占有与混合气体相同体积时所具有的压力。

3. Amagat(阿马格)分体积定律

$$V = V_1 + V_2 + \cdots = (n_1 + n_2 + \cdots)RT/p \quad (1-3)$$

在此,分体积是指:在相同温度 T , 相同总压 p , 各种气体单独存在时所占有的体积。

4. 气体分子平均平动能与温度的关系

$$\overline{E_t} = \frac{3}{2}k_B T \quad (1-4)$$

5. Maxwell(麦克斯韦)速率分布定律

三度空间:

$$f(v) = \frac{1}{N} \cdot \frac{dN_v}{dv} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{1.5} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 \quad (1-5)$$

二度空间:

$$f(v) = \frac{1}{N} \cdot \frac{dN_v}{dv} = \frac{m}{RT} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v \quad (1-6)$$

6. 分子速率的三个统计平均值

最概然速率:
$$v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \quad (1-7)$$

数学平均速率:
$$v_a = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (1-8)$$

根均方速率:
$$u = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (1-9)$$

计算分子运动平均距离时用数学平均速率, 计算气体平均平动能时用根均方速率。

7. 气体分子平动能的分布函数

三度空间:
$$f(E) = \frac{1}{N} \cdot \frac{dN_E}{dE} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT} \right)^{1.5} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) E^{0.5} \quad (1-10)$$

二度空间:
$$f(E) = \frac{1}{N} \cdot \frac{dN_E}{dE} = \frac{1}{kT} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (1-11)$$

8. 气体分子在重力场的分布——Boltzmann(玻耳兹曼)公式

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right) \quad (1-12)$$

9. 分子的平均自由程

$$\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} \quad (1-13)$$

10. 气体分子的碰撞频率

同种气体互碰频率:
$$z = 2n^2 \pi d^2 \sqrt{\frac{RT}{\pi M}} \quad (1-14)$$

异种气体互碰频率:
$$z = \pi d_{AB}^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} n_A n_B \quad (1-15)$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}$$

分子与器壁的碰撞频率(即隙流速度 v):

$$z'' = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad (1-16)$$

11. 实际气体

van der Waals(范德华)方程:

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (1-17-1)$$

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad (1-17-2)$$

van der Waals 气体的特性参数和临界参数的关系:

$$V_{m,c} = 3b, \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}, \quad p_c = \frac{a}{27b^2} \quad (1-18)$$

$$a = \frac{27}{64} \cdot \frac{R^2 T_c^2}{p_c}, \quad b = \frac{RT_c}{8p_c}, \quad \frac{RT_c}{p_c V_{m,c}} = \frac{8}{3} \quad (1-19)$$

12. Virial(维利)方程

$$\text{显压型: } \frac{pV_m}{RT} = 1 + B'(T)p + C'(T)p^2 + \dots \quad (1-20)$$

$$\text{显容型: } \frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \dots \quad (1-21)$$

13. 对比状态和对比定律

$$\pi = \frac{p}{p_c}, \quad \beta = \frac{V_m}{V_{m,c}}, \quad \tau = \frac{T}{T_c} \quad (1-22)$$

$$\left(\pi + \frac{3}{\beta^2}\right)(3\beta - 1) = 8\tau \quad (1-23)$$

14. 压缩因子

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{p_c V_{m,c}}{RT_c} \cdot \frac{\pi\beta}{\tau} = Z_c \frac{\pi\beta}{\tau} \quad (1-24)$$

气体分子动理论的微观模型和基本假设是:

(1) 气体是大量分子的集合体, 气体分子的体积很小, 与容器的体积相比可以忽略不计。

(2) 气体分子均匀分布在容器中, 不断做无规则直线运动, 并服从 Newton(牛顿) 运动定律。

(3) 分子彼此碰撞, 以及分子与器壁碰撞完全是弹性的。碰撞前后总动量和总功能保持不变。

根据这一模型, 利用经典力学和统计概念导出了气体分子动理论的基本方程: $pV = (1/3)mNu^2$ 。这是一个联系宏观可测量(p, V)和微观物理量(m, u)的桥梁公式。该公式能说明理想气体的几个经验定律: Boyle - Marriotte(波义耳 - 马里奥特)定律, Gay Lussac(盖·吕萨克)定律, Avogadro(阿伏加德罗)定律, Dalton 分压定律。

理想气体是质点分子模型, 视气体分子体积为零, 分子间无作用力。在讨论气体分子互相碰撞时, 质点分子模型就显得无能为力, 因为质点是彼此不碰撞的。为此采用了钢球分子模型。假设钢球分子间互相碰撞和钢球与器壁的互相碰撞是弹性碰撞, 这种分子模型相当于气体状态方程 $p(V_m - b) = RT$ 。从钢球分子模型出发, 可以得到许多重要的与实际符合得比较好的结论。

分子互碰频率公式在化学动力学用碰撞理论推导速率常数公式时, 起着重要作用。分子和器壁的碰撞频率, 与气体在固体表面上的吸附、多相催化作用以及分子隙流有着密切关系。利用隙流作用, 可以分离相对分子质量不同的气体混合物、同位素。

实际气体在低温高压下与理想气体的偏差很大, 因为在低温高压下气体密

度增大,分子间距离缩小,分子间相互作用和分子本身体积不可忽略,理想气体的模型需要修正。实际气体状态方程近 200 种,其中以 van der Waals 方程最有名,该方程引进了体积修正因子 a 和压力修正因子 b ,这两个因子揭示了真实气体和理想气体存在差别的根本原因,修正了理想气体的运动模型。

在实际气体的等温线 $p-V$ 图上,于某个温度的曲线上将出现一个拐点,此点附近物质成乳浊状,气液差别完全消失,这一拐点称为物质的临界点。临界点的温度、压力、体积称为临界温度、临界压力和临界体积。不同物质的临界常数之间反映出一个规律,即 $p_c V_{m,c}/(RT_c)$ 的值一般都在 0.25 ~ 0.30 范围内。van der Waals 气体的临界常数与修正因子 a, b 之间有一定关系,参见公式(1-19)。

物质离开临界点的远近用对比温度($\tau = T/T_c$)、对比压力($\pi = p/p_c$)、对比体积($\beta = V_m/V_{m,c}$)表示。van der Waals 曾指出,如果采用对比参数表示气体状态,则能得到下述规律,即两种不同气体,当具有相同的对比压力 and 对比温度时,则它们(几乎)具有相同的对比体积,这一观测结果就叫做对比状态定律。van der Waals 方程可以利用对比参数写成对比方程,参见公式(1-23)。物质处于对比状态时,一些物理性质(如压缩系数、黏滞系数、折射率等)具有简单关系,反映了不同物质间存在着一定的内在联系。

有关其他实际气体的状态方程形式很多,常见的状态方程有三种:

(1) 显压法, $p = f(V, T)$;

(2) 显容法, $V = f(p, T)$;

(3) Virial 型, $Z = pV_m/RT = 1 + B'p + C'p^2 + \dots$, $Z = 1 + B/V_m + C/V_m^2 + \dots$ 。

为了保持与理想气体状态方程一致的形式,引入了压缩因子(Z)的概念。用 Z 表示实际气体与理想气体的偏差, $pV_m = ZRT$ 。 $Z > 1$ 时, $pV_m > RT$, 表示气体不易压缩; $Z < 1$ 时, 气体容易压缩。 Z 的数值完全由实验测定。由于不同物质的临界压缩因子($Z_c = p_c V_{m,c}/RT_c$)大致在 0.25 ~ 0.30, 又有 $Z = Z_c \frac{\pi\beta}{\tau}$, 所以对不同的气体在相同的对比状态下有大致相等的压缩因子。固定对比温度, 用压缩因子对对比压力绘图得到压缩因子图。该图完全由实验绘制, 不受任何限制, 用途很广。可以利用此图计算高压下实际气体的 p, V, T 之间关系, 也可以计算物质的逸度、比热容、焓等热力学函数。

二、思考题和例题

(一) 思考题

1. 两瓶不同种类的理想气体, 如果它们的平均平动能相同, 密度相同, 则它

们的压力也相同。此结论对吗？

2. Dalton 分压定律能应用于实际气体吗？为什么？

3. 在一定容积的容器内含有一定量的气体，若升高温度，则使分子动能增加，碰撞次数增加，问其平均自由程如何变化？

4. 试判别 H_2 , O_2 , CO_2 气体在 $0^\circ C$ 时根均方速率何者最大？最概然速率何者最小？

5. 试写出钢球分子模型的气体状态方程。

6. 实际气体在 Boyle 温度时符合理想气体行为，此时分子间的引力和分子本身的体积均可忽略不计，这种说法对吗？为什么？

7. 当实际气体温度偏离 Boyle 温度时，试分析 pV_m 与 RT 的大小关系，并解释其原因。

8. 气体 A, B, C, D 都服从 van der Waals 方程，它们的 van der Waals 气体常数 a 值之比为 $a_A : a_B : a_C : a_D = 1.2 : 1.2 : 0.4 : 0.01$ ， b 值之比为 $b_A : b_B : b_C : b_D = 1 : 6 : 4 : 0.8$ 。试问：(a) 哪种气体具有最高临界温度？(b) 哪种气体的分子体积最大？(c) 哪种气体在标准状态下最接近于理想气体？

9. 压缩因子图的基本原理建立在什么原理基础上？

10. 若两种性质不同的实际气体，其 p , V_m , T 相同，则根据 $pV_m = ZRT$ ，这两种气体的 Z 值也应该相同，此结论对吗？试说明原因。

11. 为何宇航员在轨道舱内会感觉到血液浓集于头部？

(二) 思考题选解

1. 不对。 $p = \frac{n}{V}RT = \frac{m/M}{V}RT = \frac{\rho}{M}RT$, $\overline{E_{t,m}} = \frac{3}{2}RT$, 平动能相同，则温度相同。现在已知密度相同，压力与相对分子质量有关。不同种气体，相对分子质量不同，所以压力也不同。

2. 不能。由于实际气体分子间有引力，不同实际气体分子间的引力也不同，混合气体中第 i 种气体的分压，与第 i 种气体在同一温度并单独占有与混合气体相同体积时所具有的压力不同，故不存在 $p = \sum p_i$ 的关系。

3. 平均自由程不变。因为 $\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}$ ，平均自由程与温度无关。

4. 根均方速率 H_2 最大，最概然速率 CO_2 最小。

5. $p(V_m - b) = RT$ 。

6. 不对。实际气体分子具有体积且分子间有引力。如仅考虑体积效应，状态方程可写为 $p(V_m - b) = RT$ ，则 $pV_m > RT$ ，表示气体不易压缩。如果仅考虑引力效应，状态方程可写为 $(p + p_i)V_m = RT$ ，则 $pV_m < RT$ ，表示气体容易压缩，这两

种相反效应的大小随温度和压力的变化而变化。在 Boyle 温度和低压范围内, 上述两种相反因素恰好相互抵消, 体现出 $pV_m = RT$ 的表观现象, 并非说明分子体积和分子间引力可以忽略不计。

7. 当实际气体的温度低于 Boyle 温度时, 如果压力较低, 则气体体积大, 分子本身体积可以忽略, 但引力项不可忽略, 气体容易压缩, 所以 $pV_m < RT$ 。随着压力增大, 分子本身的体积效应越来越显著, 使 pV_m 值从小于 RT 变到等于 RT , 直至大于 RT 。当实际气体温度大于 Boyle 温度时, 在高温下引力项可以忽略不计, 体积效应显现出来, 所以 $pV_m > RT$ 。

8. (a) A; (b) C; (c) D。

9. 对应状态原理。

10. 不对。不同性质的实际气体, 其状态方程不同。 p, V_m, T 值不可能完全相同, 所以 Z 也不可能相同, 只有在相同的对比状态下, 即 π, β, τ 都相同的情况下, 才有可能有相近的压缩因子, 因为 $Z = Z_c \frac{\pi\beta}{\tau}$ 。

11. 设人体脚部的血液浓度为 $c_0 = \frac{n_0}{V}$, 人体头部的血液浓度为 $c = \frac{n}{V}$, 人体的身高为 h , 则

$$\text{在地球上} \quad \frac{c}{c_0} = \frac{n}{n_0} = \exp \left(-\frac{Mg_{\text{地}} h}{RT} \right)$$

$$\text{在轨道上} \quad \frac{c}{c_0} = \frac{n}{n_0} = \exp \left(-\frac{Mg_{\text{轨}} h}{RT} \right)$$

因为 $g_{\text{轨}} < g_{\text{地}}$, 所以 $\left(\frac{n}{n_0} \right)_{\text{轨}} > \left(\frac{n}{n_0} \right)_{\text{地}}$, 则宇航员在轨道舱内会感觉到血液浓集于头部。

(三) 例题

例 1 热气球是指利用气体火焰加热的一个既轻又牢固的容器, 下部有一个敞开吊篮, 使气球内的温度保持恒定, 并比气球外的空气温度高 15 K。假定环境温度为 298 K, 气压为 $1 \times p^\ominus$ 。空气中含 N_2 80%, O_2 20%, 若欲使该气球能吊起 2 个人, 设人和吊篮总质量为 250 kg, 并能在空中飞行, 则该气球的容积应是多少? 设空气为理想气体。

解: 欲使热气球能在空中平衡且能飞行, 需满足 Archimedes (阿基米德) 定律, 即气球和吊篮的质量之和等于被排开的空气的质量。

(1) 空气的平均摩尔质量为

$$\begin{aligned}
 M_{\text{空}} &= x_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2} + x_{\text{O}_2} M_{\text{O}_2} \\
 &= 0.8 \times 28 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} + 0.2 \times 32 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= 28.8 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

(2) 气球内空气的质量为

$$\begin{aligned}
 pV_{\text{球}} &= \frac{m_{\text{球}}}{M_{\text{空}}} RT \\
 m_{\text{球}} &= \frac{pM_{\text{空}}}{RT} V_{\text{球}} = \frac{101\,325 \text{ Pa} \times 28.8 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 313 \text{ K}} V_{\text{球}} \\
 &= 1.121 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \times V_{\text{球}}
 \end{aligned}$$

(3) 被气球所排开的周围空气的质量为

$$\begin{aligned}
 m_{\text{空}} &= \frac{pM_{\text{空}}}{RT} V_{\text{球}} = \frac{101\,325 \text{ Pa} \times 28.8 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}} V_{\text{球}} \\
 &= 1.178 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \times V_{\text{球}}
 \end{aligned}$$

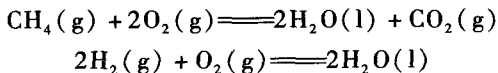
(4) 由 Archimedes 定律知, $m_{\text{球}} + m_{\text{吊篮}+\text{人}} = m_{\text{空}}$, 则

$$\begin{aligned}
 1.121 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \times V_{\text{球}} + 250 \text{ kg} &= 1.178 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \times V_{\text{球}} \\
 250 \text{ kg} &= (1.178 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} - 1.121 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}) V_{\text{球}} \\
 V_{\text{球}} &= 4\,386 \text{ m}^3
 \end{aligned}$$

则该气球的容积应为 $4\,386 \text{ m}^3$ 。

例 2 使 32 cm^3 的 CH_4 , H_2 和 N_2 的气体混合物与 61 cm^3 的 O_2 发生爆炸, 残余气体的体积为 34.5 cm^3 , 其中 24.1 cm^3 被烧碱溶液吸收, 试确定混合气体中 CH_4 , H_2 和 N_2 的体积分数。

解: 该爆炸反应是在等温等压下进行的, 反应热量被及时移走, 系统总体积为分体积之和。混合气体中 CH_4 和 H_2 与 O_2 发生爆炸反应, 反应式分别为



在爆炸反应中反应物 $\text{CH}_4(\text{g})$ 和 $\text{H}_2(\text{g})$ 全部消耗掉。

从反应式可得

$$\begin{aligned}
 V_{\text{CH}_4} &= V_{\text{CO}_2} = \text{被烧碱吸收的体积} = 24.1 \text{ cm}^3 \\
 V_{\text{H}_2} + V_{\text{N}_2} &= V_{\text{混}} - V_{\text{CH}_4} = (32 - 24.1) \text{ cm}^3 = 7.9 \text{ cm}^3 \quad (1)
 \end{aligned}$$

从反应式可见, 1 体积的 CH_4 消耗 2 体积的 O_2 , 24.1 cm^3 的 CH_4 则消耗 48.2 cm^3 的 O_2 , 2 体积的 H_2 消耗 1 体积的 O_2 , 由于 H_2 的体积小于 7.9 cm^3 , 则消耗的 O_2 小于 3.95 cm^3 , 所以氧的用量 (61 cm^3) 是过量的, 残余气体中含 N_2 , O_2 , CO_2 , 则

$$V_{\text{N}_2} + V_{\text{O}_2} = V_{\text{残}} - V_{\text{CO}_2} = (34.5 - 24.1) \text{ cm}^3 = 10.4 \text{ cm}^3 \quad (2)$$