华东理工大学 20　-20　学年第　学期

《化工热力学》课程模拟考试试卷 B(答案)

开课学院：化工学院，专业： 化学工程与工艺 考试形式：闭卷 所需时间：120 分钟

考生姓名：________ 学号：__________ 班级：________ 任课教师：___________

题　序	一	二	三	四	总分
得　分					
评卷人					

一、是非题（共 24 分，每小题 2 分，对的打√，错的打×）

1. 纯物质由蒸汽变成固体，必须经过液体。（ × ）

2. 纯物质逸度的完整定义是，在等温条件下，$\mathrm{d}G = RT\mathrm{d}\ln f$ 。（ × ）

3. 符合热力学实验一致性校验的数据一定是可靠的。（ × ）

4. 对理想溶液来说，混合性质和过量性质是一致的。（ × ）

5. 因 G^{E} (或活度系数)模型是温度和组成的函数，故理论上 γ_i 与压力无关。（ × ）

6. 在二元系统的汽液平衡中，若组分 1 是轻组分，组分 2 是重组分，则 $y_1 > x_1$，$y_2 < x_2$。（ × ）

7. 在同一温度下，纯物质的饱和液体与饱和蒸汽的 Gibbs 函数相等。（ √ ）

8. 对于理想溶液，i 组分在溶液中的逸度系数和 i 纯组分的逸度系数相等。（ √ ）

9. 能量平衡关系 $\Delta H + \frac{1}{2}\Delta u^2 + g\Delta z = Q - W_{\mathrm{s}}$ 对任何系统、任何过程均适用。（ × ）

10. 可逆过程的有效能守恒。（ √ ）

11. 合理用能的总则是按质用能，按需供能。（ √ ）

12. 化学反应的标准 Gibbs 自由焓变化 $\Delta G^{\ominus}$ 可以用来判断反应进行的方向。（ × ）

二、单项选择题（共 20 分，每小题 2 分）

1. 下列方程中不是活度系数关联式为（ D ）。

(A) Van Laar 方程　(B) Wilson 方程

(C) NRTL 方程　(D) 理想气体状态方程

2. 从工程实际出发，合理用能分析的实质是（ B ）。

(A) 损耗功最小　(B) 过程是否最经济　(C) 能耗最小　(D) 理想功最小

3. 温度为 T 下的过热纯蒸汽的压力 p（ A ）。

(A) 小于该温度下的饱和蒸汽压　　(B) p^{s} 大于该温度下的饱和蒸汽压 p^{s}

(C) 等于该温度下的饱和蒸汽压 p^{s}　(D) 以上说法都不对

4. Gibbs 函数变化与 p-V-T 关系为 $G^{\mathrm{ig}}\left(T,p\right)-G^{\mathrm{x}}=RT\ln p$，则 G^{x} 的状态应该为（　C　）

(A) T 和 p 下纯理想气体　　(B) T 和零压下的纯理想气体

(C) T 和单位压力下的纯理想气体　　(D) 以上说法都不对

5. 一定 T、p 的二元等物质量的混合物，其组分逸度系数分别为 $\hat{\varphi}_1=e^{-0.1}$，$\hat{\varphi}_2=e^{-0.2}$，已知 $\ln\varphi_{\mathrm{m}}=\sum_{i=1}^{N}y_i\ln\hat{\varphi}_i$，则混合物的逸度系数 φ_{m} 为（　B　）。

(A) $\dfrac{e^{-0.1}+e^{-0.2}}{2}$；(B) $\mathrm{e}^{-\frac{0.1+0.2}{2}}$；(C) $-\dfrac{e^{-0.1}+e^{-0.2}}{2}$；(D) $-\mathrm{e}^{\frac{0.1+0.2}{2}}$

6. 下列偏导数中，偏摩尔量 $\overline{M}_i$ 的正确表达是：（　A　）

(A) $\left[\dfrac{\partial(nM)}{\partial n_i}\right]_{T,p,n_{j[i]}}$；(B) $\left[\dfrac{\partial(nM)}{\partial n_i}\right]_{T,nV,n_{j[i]}}$；(C) $\left[\dfrac{\partial(nM)}{\partial n_i}\right]_{nS,nV,n_{j[i]}}$；(D) $\left[\dfrac{\partial(nM)}{\partial n_i}\right]_{nS,p,n_{j[i]}}$

7. 气液平衡计算关系式 $py_i\hat{\varphi}_i=\gamma_i x_i p_i^{\mathrm{s}}\varphi_i^{\mathrm{s}}\exp\int_{p_i^{\mathrm{s}}}^{p}\left(\dfrac{V_i^{\mathrm{L}}}{RT}\right)\mathrm{d}p$，($i$=1, 2, …, N)，当气体为理想气体，液相为非理想溶液时，上式可简化为（　D　）。

(A) $py_i\hat{\varphi}_i=\gamma_i x_i\varphi_i^{\mathrm{s}}\exp\left[\dfrac{V_i^{\mathrm{L}}}{RT}\left(p-p_i^{\mathrm{s}}\right)\right]$　　(B) $py_i\hat{\varphi}_i=\gamma_i x_i p_i^{\mathrm{s}}\varphi_i^{\mathrm{s}}$

(C) $py_i=x_i p_i^{\mathrm{s}}$　　(D) $py_i=\gamma_i x_i p_i^{\mathrm{s}}$

8. 某流体在稳流装置内经历一个不可逆绝热过程，所产生的功为24kJ，试问流体的熵变（　B　）。

(A) 小于零　　(B) 大于零

(C) 等于零　　(D) 说不清楚

9. 稳定流动系统的能量累积为零，熵的累积则（　D　）。

(A) 大于零；　　(B) 不确定；

(C) 小于零　　(D) 等于零

10. 容器中开始有物质的量为 n_0 mol 的水蒸气，当按反应 $\mathrm{H_2O}\rightleftharpoons\mathrm{H_2}+\frac{1}{2}\mathrm{O_2}$ 分解

成为氢气和氧气的反应进度为ε时，氧气的摩尔分数为(　C　)

（已知：$\dfrac{\mathrm{d}n_i}{\nu_i}=\mathrm{d}\varepsilon$）

(A) $\dfrac{n_0-\varepsilon}{n_0+0.5\varepsilon}$　　(B) $\dfrac{\varepsilon}{n_0+0.5\varepsilon}$

(C) $\dfrac{0.5\varepsilon}{n_0+0.5\varepsilon}$　　(D) $\dfrac{0.5\varepsilon}{n_0+\varepsilon}$

三、计算题 （共 50 分）

1．（8 分）用 SRK 方程计算 3.76MPa、353K 下氨的气相摩尔体积。

已知：(1) SRK 方程为$p=\dfrac{RT}{V-b}-\dfrac{a}{V(V+b)}$，其中：

$$a=a_{\mathrm{c}}\cdot\alpha(T_{\mathrm{r}})$$

$$a_{\mathrm{c}}=0.42748\frac{R^2T_{\mathrm{c}}^2}{p_{\mathrm{c}}}$$

$$\sqrt{\alpha(T_{\mathrm{r}})}=1+(0.48+1.574\omega-0.176\omega^2)(1-T_{\mathrm{r}}^{0.5})$$

$$b=0.08664\frac{RT_{\mathrm{c}}}{p_{\mathrm{c}}}。$$

(2) 可供参考的迭代计算式为：

$$V^{(k+1)}=b+\frac{RT}{p+\dfrac{a}{V^{(k)}\left(V^{(k)}+b\right)}}$$，初值可选用理想气体计算。

(3) 氨的临界参数为：$T_{\mathrm{c}}=405.3\mathrm{K}$， $p_{\mathrm{c}}=11.318\mathrm{MPa}$， $\omega=0.255$

解： $a_{\mathrm{c}}=0.42748\dfrac{(RT_{\mathrm{c}})^2}{p_{\mathrm{c}}}=0.42748\times\dfrac{(8.314\times405.3)^2}{11.318}=428863.8$

$$\sqrt{\alpha(T_{\mathrm{r}})}=1+(0.48+1.574\omega-0.176\omega^2)(1-T_{\mathrm{r}}^{0.5})$$

$$=1+(0.48+1.574\times0.255-0.176\times0.255^2)(1-\frac{353}{405.3}^{0.5})$$

$$=1.05807$$

$$\alpha(T_{\mathrm{r}})=1.11951$$

$$a=a_{\mathrm{c}}\cdot\alpha(T_{\mathrm{r}})=428863.8\times1.11951=480117.3$$

$$b=0.08664\frac{RT_{\mathrm{c}}}{p_{\mathrm{c}}}=0.08664\times\frac{8.314\times405.3}{11.318}=25.79(\mathrm{cm}^3.\mathrm{mol}^{-1})$$

$$V^{(k+1)} = 25.79 + \frac{2934.842}{3.76 + \dfrac{480117.3}{V^{(k)}(V^{(k)} + 25.79)}}$$

取 $V^{(0)} = RT/p = 780.54(\mathrm{cm^3.mol^{-1}})$ 为初值，得

$V^{(1)} = 674.68$， $V^{(2)} = 640.3$， $V^{(3)} = 626.49$， $V^{(4)} = 620.5$，

$V^{(5)} = 617.82$， $V^{(6)} = 616.61$， $V^{(7)} = 616.05$， 已收敛，

即 $V_\mathrm{m}^\mathrm{V} = 616.05(\mathrm{cm^3.mol^{-1}})$

2.（8 分）25℃和 0.1MPa 下组分 1 和组分 2 形成溶液，其体积可由下式表示：
$V = 120 - 20x_1 - 8{x_1}^2\left(\mathrm{cm^3.mol^{-1}}\right)$，式中 x_1 为组分 1 的摩尔分数。试求：

（1）$\overline{V}_1, \overline{V}_2$ 的表达式;（2）V_1, V_2 的值。

已知：二元系统的偏摩尔量和摩尔量之间的关系可写为：

$$\overline{M}_1 = M + \left(1 - x_1\right)\frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}x_1}，\ \overline{M}_2 = M - x_1\frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}x_1}。$$

解：（1）根据

$$\begin{cases} \overline{V}_1 = V + (1 - x_1)\dfrac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}x_1} \\ \overline{V}_2 = V - x_1\dfrac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}x_1} \end{cases}$$

$\because V = 120 - 20x_1 - 8{x_1}^2$

$\therefore \dfrac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}x_1} = -20 - 16x_1$

$$\begin{aligned} \overline{V}_1 &= 120 - 20x_1 - 8{x_1}^2 + (1 - x_1) \times \left(-20 - 16x_1\right) \\ &= 100 - 16x_1 + 8{x_1}^2\left(\mathrm{cm^3.mol^{-1}}\right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \overline{V}_2 &= 120 - 20x_1 - 8{x_1}^2 - x_1 \times \left(-20 - 16x_1\right) \\ &= 120 + 8{x_1}^2\left(\mathrm{cm^3.mol^{-1}}\right) \end{aligned}$$

（2）$V_1 = \lim\limits_{x_1 \to 1}\overline{V}_1 = \lim\limits_{x_1 \to 1}\left(100 - 16x_1 + 8{x_1}^2\right) = 92\left(\mathrm{cm^3.mol^{-1}}\right)$

$$V_2=\lim_{x_1\to 0}\overline{V_2}=\lim_{x_1\to 0}\left(120+8{x_1}^2\right)=120\left(\mathrm{cm}^3.\mathrm{mol}^{-1}\right)$$

或：

将$x_1=1$及$x_1=0$分别代入式 $V=120-20x_1-8{x_1}^2$

得：$V_1=120-20-8=92\left(\mathrm{cm}^3.\mathrm{mol}^{-1}\right)$

$$V_2=120\left(\mathrm{cm}^3.\mathrm{mol}^{-1}\right)$$

3．（12分）对于组分A、B组成的二元溶液，汽相可看作理想气体，液相为非理想溶液，溶液的过量Gibbs自由焓与组成的关系可表示为：$G^{\mathrm{E}}=0.75RTx_{\mathrm{A}}x_{\mathrm{B}}$。已知300K下 $p_{\mathrm{A}}^{\mathrm{s}}=1.866\mathrm{kPa}$, $p_{\mathrm{B}}^{\mathrm{s}}=3.733\mathrm{kPa}$。试求：该温度下当液相组成为$x_{\mathrm{A}}$=0.2时的汽相组成和压力。假设此系统符合低压下汽液平衡关系 $py_i=p_i^{\mathrm{s}}x_i\gamma_i$ (i=1,2)。(已知：活度系数 $\ln\gamma_i$ 为 G^{E}/RT 的偏摩尔量，即满足关系式 $\ln\gamma_i=\left[\dfrac{\partial\left(nG^{\mathrm{E}}/RT\right)}{\partial n_i}\right]_{T,p,n_{j[i]}}$)。

解：由 $\dfrac{nG^{\mathrm{E}}}{RT}=n0.75x_{\mathrm{A}}x_{\mathrm{B}}=\dfrac{0.75n_{\mathrm{A}}n_{\mathrm{B}}}{n}$

又 $\ln\gamma_{\mathrm{A}}=\left[\dfrac{\partial\left(nG^{\mathrm{E}}/RT\right)}{\partial n_{\mathrm{A}}}\right]_{n_{\mathrm{B}}}$

则：$\ln\gamma_{\mathrm{A}}=0.75x_{\mathrm{B}}^2=0.75\times0.8^2\Rightarrow\gamma_{\mathrm{A}}=1.6161$

$$\ln\gamma_{\mathrm{B}}=0.75x_{\mathrm{A}}^2=0.75\times0.2^2\Rightarrow\gamma_{\mathrm{B}}=1.0305$$

$$p=p_{\mathrm{A}}^{\mathrm{s}}x_{\mathrm{A}}\gamma_{\mathrm{A}}+p_{\mathrm{B}}^{\mathrm{s}}x_{\mathrm{B}}\gamma_{\mathrm{B}}=1.866\times0.2\times1.6161+3.733\times0.8\times1.0305=3.681\left(\mathrm{kPa}\right)$$

$$y_{\mathrm{A}}=\frac{p_{\mathrm{A}}^{\mathrm{s}}x_{\mathrm{A}}\gamma_{\mathrm{A}}}{p}=\frac{1.866\times0.2\times1.6161}{3.681}=0.164$$

$$y_{\mathrm{B}}=1-y_{\mathrm{A}}=1-0.164=0.836$$

4、（12 分）某换热器完全保温，热流体的流量为$0.042\,\mathrm{kg}\cdot\mathrm{s}^{-1}$，进出换热器时

的温度分别为150℃、35℃，其恒压比热容为$4.36\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$，冷流体进出时的温度分别为25℃、110℃，其恒压比热容为$4.69\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$。试计算此换热器的损耗功$W_{\text{L}}$。已知大气温度为25℃，气体按理想气体近似计算。

已知：稳流过程的热力学第一定律$\Delta H = Q - W_{\text{s}}$；热力学第二定律$\sum_i (m_i S_i)_{\text{in}} - \sum_j (m_j S_j)_{\text{out}} + \Delta S_{\text{f}} + \Delta S_{\text{g}} = 0$；损耗功$W_{\text{L}} = T^{\Theta}\Delta S_{\text{g}}$，理想气体的焓变和熵变计算式分别为：$\Delta H = c_p \Delta T$， $\Delta S = c_p \ln\dfrac{T_2}{T_1} - R\ln\dfrac{p_2}{p_1}$。

解：取换热器为系统，根据热力学第一定律知：$\Delta H = Q - W_{\text{S}}$

因为$Q = 0,\ \ W_{\text{S}} = 0$，所以$\Delta H = 0$

即：$m_{\text{H}} c_{p_{\text{H}}} (T_{\text{H}_2} - T_{\text{H}_1}) + m_{\text{L}} c_{p_{\text{L}}} (t_{\text{L}_2} - t_{\text{L}_1}) = 0$

$0.042 \times 4.36 \times (35 - 150) + m_2 \times 4.69 \times (110 - 25) = 0$ 解得 $m_2 = 0.0528\left(\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}\right)$

热流体：$\Delta S_{\text{H}} = m_{\text{H}} c_{p_{\text{H}}} \ln\dfrac{T_{\text{H}_2}}{T_{\text{H}_1}} = 0.042 \times 4.36 \times \ln\dfrac{308.15}{423.15} = -0.05807\left(\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\right)$

冷流体：$\Delta S_{\text{L}} = m_{\text{L}} c_{p_{\text{L}}} \ln\dfrac{T_{\text{L}_2}}{T_{\text{L}_1}} = 0.0528 \times 4.69 \times \ln\dfrac{383.15}{298.15} = 0.06211\left(\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\right)$

根据热力学第二定律知：

$-(\Delta S_{\text{H}} + \Delta S_{\text{L}}) + \Delta S_{\text{f}} + \Delta S_{\text{g}} = 0$，$\because Q$=0，$\Delta S_{\text{f}} = 0$

$\Delta S_{\text{g}} = \Delta S_{\text{H}} + \Delta S_{\text{L}} = -0.05807 + 0.06211 = 0.00404\left(\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\right)$

$W_{\text{L}} = T^{\Theta}\Delta S_{\text{g}} = 0.00404 \times 298.15 = 1.205\left(\text{kJ}\cdot\text{s}^{-1}\right)$

5、（10分）某蒸汽压缩制冷循环，制冷量$Q_0 = 4\times10^4\text{kJ}\cdot\text{h}^{-1}$，蒸发室温度为-10℃，若冷凝器用水冷却，冷却水进口温度为8°C，循环水量无限大，请设计一套功耗最小的循环装置，并计算制冷循环消耗的最小功。若用空气来冷却冷凝，室温为25°C，消耗的最小功又是多少？已知制冷系数为$\xi = \dfrac{Q_0}{\left|-W_{\text{s}}\right|}$，$\xi_{\text{Carnot}} = \dfrac{T_{\text{L}}}{T_{\text{H}} - T_{\text{L}}}$。

解：(1) 设计的最小功耗装置为逆向Carnot循环，对逆向Carnot循环则有：

$$\xi_C = \frac{Q_0}{-W_S} = \frac{T_L}{T_H - T_L}，\ 即：\frac{4\times10^4}{-W_S} = \frac{263.15}{281.15-263.15}$$

$$-W_S = 2736.1\left(\mathrm{kJ\cdot h^{-1}}\right) = 0.76\left(\mathrm{kW}\right)$$

(2) 当以 25°C空气冷却时，则有：

$$\frac{4\times10^4}{-W_S} = \frac{263.15}{298.15-263.15}，\quad -W_S = 5320.2\left(\mathrm{kJ\cdot h^{-1}}\right) = 1.48\left(\mathrm{kW}\right)$$

四、证明与推导题 （6 分）

试运用热力学基本方程及基本关系式证明下式成立：

(a)(4 分) $\left[\frac{\partial(G/T)}{T}\right]_p = -\frac{H}{T^2}$；　　(b) (2 分) $\left[\frac{\partial(G/T)}{p}\right]_T = \frac{V}{T}$

已知：$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p$；$G = H - TS$

证明：(a) $\because \mathrm{d}\left(\frac{G}{T}\right) = \frac{T\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}T} - G}{T^2}\mathrm{d}T$

$\because \mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p \quad \therefore \left[\frac{\partial G}{\partial T}\right]_P = -S$

又 $G = H - TS$

则：$\left[\frac{\mathrm{d}\left(\frac{G}{T}\right)}{\mathrm{d}T}\right]_p = \frac{-TS-(H-TS)}{T^2} \Rightarrow \left[\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right]_p = -\frac{H}{T^2}$

(b) 又 $\left[\frac{\partial G}{\partial p}\right]_T = V$

$\therefore \left[\frac{\partial(G/T)}{p}\right]_T = \frac{V}{T}$