

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 A (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. 当压力大于临界压力时，纯物质就以液态存在。 (×)
2. 纯物质的三相点随着所处压力的不同而改变。 (×)
3. 用一个相当精确的状态方程，就可以计算所有的均相热力学性质随着状态的变化。 (×)
4. 气体混合物的 Virial 系数，如 B, C, \dots ，是温度和组成的函数。 (√)
5. 在一定压力下，纯物质的泡点温度和露点温度是相同的，且等于沸点。(√)
6. 对于理想溶液，所有的混合过程性质变化均为零。 (×)
7. 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，若温度一定，则系统的压力随着 x_1 的增大而增大。 (×)
8. 偏摩尔焓的定义可表示为 $\overline{H}_i = \left[\frac{\partial (nH)}{\partial n_i} \right]_{T, p, n_{j[i]}} = \left(\frac{\partial H}{\partial x_i} \right)_{T, p, n_{j[i]}}$ 。 (×)
9. Gibbs-Duhem 方程可以用来检验热力学实验数据的一致性。 (√)
10. 自然界一切实际过程总能量守恒，有效能无损失。 (×)
11. 能量衡算法用于过程的合理用能分析与熵分析法具有相同的功能。(×)
12. 当化学反应达到平衡时，反应的 Gibbs 自由焓变化值 ΔG 等于零。(√)

二、单项选择题（共 20 分，每小题 2 分）

1. 指定温度下的纯物质，当压力低于该温度下的饱和蒸汽压时，则物质的状态为：(D)
(A) 饱和蒸汽； (B) 超临界流体； (C) 压缩液体； (D) 过热蒸汽
2. 单元操作的经济性分析中，功耗费用和下列哪个因素有关 (C)。
(A) 理想功； (B) 有效能； (C) 损耗功； (D) 环境温度

3. 一流体从状态 1 分别经历可逆过程 R 与不可逆过程 NR 到达状态 2, 两个过程的环境状态相同, 则过程 R 的理想功比过程 NR 的理想功要: (A)
- (A) 相等; (B) 大; (C) 小; (D) 不确定
4. 由混合物的逸度的表达式 $\bar{G}_i = G_i^{\text{ig}} + RT \ln \hat{f}_i$ 知, G_i^{ig} 的状态为: (B)
- (A) 系统温度, $p=1$ 的纯组分 i ;
 (B) 系统温度、 $p=1$ 的纯组分 i 的理想气体状态;
 (C) 系统温度, 系统压力的纯组分 i 的理想气体状态;
 (D) 系统温度, 系统压力, 系统组成的温度的理想混合物。
5. 对理想溶液的性质, 下列说法描述不正确的是: (C)
- (A) $\bar{G}_i^{\text{id}} - G_i = RT \ln x_i$ (B) $\bar{G}_i - \bar{G}_i^{\text{id}} = RT \ln \gamma_i$
 (C) $\Delta S = S^{\text{E}}$ (D) $\Delta H = H^{\text{E}}$
6. α 、 β 两相达到平衡, 系统的热力学性质表述中错误的是 (A)。
- (A) $G^\alpha = G^\beta$ (B) $\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta$ (C) $T^\alpha = T^\beta$ (D) $p^\alpha = p^\beta$
7. 气液平衡计算关系式 $py_i \hat{\phi}_i = \gamma_i x_i p_i^s \phi_i^s \exp \int_{p_i^s}^p \frac{V_i^{\text{L}}}{RT} dp$, ($i=1, 2, \dots, N$), 在中压时, 上式可简化为 (B)。
- (A) $py_i \hat{\phi}_i = \gamma_i x_i \phi_i^s \exp \left[\frac{V_i^{\text{L}}}{RT} (p - p_i^s) \right]$ (B) $py_i \hat{\phi}_i = \gamma_i x_i p_i^s \phi_i^s$
 (C) $py_i = x_i p_i^s$ (D) $py_i = \gamma_i x_i p_i^s$
8. 某封闭体系经历一不可逆过程, 系统所做的功和排出的热量分别为 100kJ 和 45kJ, 问系统的熵变 (D)。
- (A) 小于零 (B) 大于零
 (C) 等于零 (D) 说不清楚
9. 合理地评价化工过程能量综合利用所采用的方法是 (C)。
- (A) 热力学第一定律; (B) 热力学第二定律;
 (C) 热力学第一定律与第二定律 (D) 热力学第三定律
10. 反应 $\text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{H}_2 + \text{SO}_2$, 初始物质含量 H_2S 为 1mol, H_2O 为 3mol。

当反应进度为 ε 时, SO_2 的摩尔分数为 (A) (已知: $\frac{dn_i}{\nu_i} = d\varepsilon$)

$$(A) \quad \frac{\varepsilon}{4+\varepsilon}$$

$$(B) \quad \frac{1-\varepsilon}{5+\varepsilon}$$

$$(C) \quad \frac{\varepsilon}{7+\varepsilon}$$

$$(D) \quad \frac{3\varepsilon}{7+\varepsilon}$$

三、计算题 (50 分)

1. (8 分) 用 PR 方程计算正丁烷在 50℃ 下饱和汽相摩尔体积。

已知: (1) PR 方程为 $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2 + 2bV - b^2}$, 其中:

$$a = a_c \cdot \alpha(T_r)$$

$$a_c = 0.457235 \frac{R^2 T_c^2}{p_c}$$

$$\sqrt{\alpha(T_r)} = 1 + (0.37646 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - T_r^{0.5})$$

$$b = 0.077796 \frac{RT_c}{p_c}。$$

(2) 可供参考的迭代关系式为:

$$V^{(k+1)} = b + \frac{RT}{p + \frac{a}{V^{(k)^2} + 2bV^{(k)} - b^2}}, \text{ 初值可选用理想气体计算。}$$

(3) 正丁烷的蒸汽压方程为 $\ln p^s = 6.8146 - \frac{2151.63}{T - 36.24}$, 各物理量单位: p^s /MPa,

T /K; 临界参数为: $T_c = 425.4\text{K}$, $p_c = 3.797\text{MPa}$, $\omega = 0.193$

解: (1) 由 $\ln p^s = 6.8146 - \frac{2151.63}{323.15 - 36.24} = -0.68472 \quad \therefore p^s = 0.504(\text{MPa})$

$$(2) \quad T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{323.15}{425.4} = 0.75964$$

$$a_c = 0.457235 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} = 0.457235 \times \frac{(8.314 \times 425.4)^2}{3.797} = 1.50631 \times 10^6 (\text{MPa} \cdot \text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2})$$

$$\sqrt{\alpha} = 1 + (0.37646 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - T_r^{0.5})$$

$$= 1 + (0.37646 + 1.54226 \times 0.193 - 0.26992 \times 0.193^2) \times (1 - 0.75964^{0.5})$$

$$= 1.08528$$

$$\alpha(T_r) = 1.17784$$

$$a = a_c \cdot \alpha(T_r) = 1.50631 \times 10^6 \times 1.17784 = 1.7742 \times 10^6 \text{ (MPa} \cdot \text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2})$$

$$b = 0.0777996 \frac{RT_c}{p_c} = 0.0777996 \times \frac{8.314 \times 425.4}{3.797} = 72.46 \text{ (cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\begin{aligned} \therefore V^{(k+1)} &= b + \frac{RT}{p^s + \frac{a}{V^{(k)^2} + 2bV^{(k)} - b^2}} \\ &= 72.46 + \frac{8.314 \times 323.15}{0.504 + \frac{1.7742 \times 10^6}{V^{(k)^2} + 144.92V^{(k)} - 5250.45}} \\ &= 72.46 + \frac{2686.6691}{0.504 + \frac{1.7742 \times 10^6}{V^{(k)^2} + 144.92V^{(k)} - 5250.4516}} \end{aligned}$$

$$\text{取 } V^{(0)} = \frac{RT}{p^s} = \frac{8.314 \times 223.15}{0.504} = 5330.69 \text{ (cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) \text{ 为初值}$$

$$\text{则, } V^{(1)} = 4829.36, V^{(2)} = 4721.71, V^{(3)} = 4694.86, V^{(4)} = 4687.93$$

$$V^{(5)} = 4686.13, V^{(6)} = 4685.7 \text{ (cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}), \therefore V_m^v = 4685.7 \text{ (cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$$

2. (8 分) 某二元混合物, 在一定的温度和压力下, 其逸度表达式为 $\ln f = a + bx_1 + cx_1^2$, a, b, c 为常数, 试求:

(1) \hat{f}_1, \hat{f}_2 ; (2) $\ln \gamma_1, \ln \gamma_2$ 。(二组分均以 Lewis-Randall 规则为标准态逸度)。

已知: 偏摩尔量与摩尔量之间的关系为: $\ln \left(\frac{\hat{f}_i}{x_i} \right) = \left[\frac{\partial (n \ln f)}{\partial n_i} \right]_{T, p, n_{j[i]}}$;

$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^\ominus x_i}$ (组分 i 的标准状态 f_i^\ominus 是以 Lewis-Randall 规则为基准)。

$$\text{解: } n \ln f = na + bn_1 + c \frac{n_1^2}{n}$$

$$\ln \left(\frac{\hat{f}_1}{x_1} \right) = \left[\frac{\partial (n \ln f)}{\partial n_1} \right]_{T, p, n_2} = \left[\frac{\partial \left(na + bn_1 + c \frac{n_1^2}{n} \right)}{\partial n_1} \right]_{n_2} = a + b + c \cdot \frac{2n_1n - n_1^2}{n^2}$$

$$= a + b + 2cx_1 - cx_1^2 = a + b + c(2x_1 - x_1^2)$$

同理得到：

$$\ln\left(\frac{\hat{f}_2}{x_2}\right) = \left[\frac{\partial(n \ln f)}{\partial n_2} \right]_{T,p,n_1} = \left[\frac{\partial \left(na + bn_1 + c \frac{n_1^2}{n} \right)}{\partial n_2} \right]_{n_1} = a - c \cdot \frac{n_1^2}{n^2} = a - cx_1^2$$

$$\ln f_1^\ominus = \lim_{x_1 \rightarrow 1} \left[\ln \left(\frac{\hat{f}_1}{x_1} \right) \right] = \lim_{x_1 \rightarrow 1} [a + b + c(2x_1 - x_1^2)] = a + b + c$$

$$\ln f_2^\ominus = \lim_{x_2 \rightarrow 1} \left[\ln \left(\frac{\hat{f}_2}{x_2} \right) \right] = \lim_{x_2 \rightarrow 1} (a - cx_1^2) = a$$

由于 $\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^\ominus x_i}$ 则：

$$\ln \gamma_1 = \ln \left(\frac{\hat{f}_1}{x_1} \right) - \ln f_1^\ominus = a + b + c(2x_1 - x_1^2) - a - b - c = c(2x_1 - x_1^2)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \left(\frac{\hat{f}_2}{x_2} \right) - \ln f_2^\ominus = a - cx_1^2 - a = -cx_1^2$$

3. (12 分) 丙酮(1)-甲醇(2)二元系统在 98.66kPa 及 327.6K 时形成共沸物，其共沸组成 $x_1^{az} = y_1^{az} = 0.796$ 。设该二元系可采用 Van Laar 活度系数关联式。

(1) 试求 Van Laar 方程常数 A_{12} 、 A_{21} ；

(2) 试求该系统在 327.6K 时及 $x_1 = 0.3$ 时的平衡压力及汽相组成 y_1 。

已知此温度下的 $p_1^s = 95.39\text{kPa}$ ， $p_2^s = 65.06\text{kPa}$ 。假设此系统符合低压汽液平衡关系 $py_i = p_i^s x_i \gamma_i$ ($i=1,2$)，在共沸点时有 $x_i^{az} = y_i^{az}$ 。

Van Laar 活度系数关联式：

$$\ln \gamma_1 = \frac{A_{12}}{\left(1 + \frac{A_{12}x_1}{A_{21}x_2}\right)^2} \quad \ln \gamma_2 = \frac{A_{21}}{\left(1 + \frac{A_{21}x_2}{A_{12}x_1}\right)^2}$$

其中方程参数可采用下式计算：

$$A_{12} = \left(1 + \frac{x_2^{az} \ln \gamma_2^{az}}{x_1^{az} \ln \gamma_1^{az}}\right)^2 \ln \gamma_1^{az} \quad A_{21} = \left(1 + \frac{x_1^{az} \ln \gamma_1^{az}}{x_2^{az} \ln \gamma_2^{az}}\right)^2 \ln \gamma_2^{az}$$

解：(1) 由共沸点数据知： $p = p_1^s \gamma_1 = p_2^s \gamma_2$ ，则

$$\gamma_1 = \frac{p}{p_1^s} = \frac{98.66}{95.39} = 1.034; \quad \gamma_2 = \frac{p}{p_2^s} = \frac{98.66}{65.06} = 1.516$$

活度系数采用 Van Laar 方程计算，其中的方程参数计算如下：

$$A_{12} = \left(1 + \frac{x_2^{az} \ln \gamma_2^{az}}{x_1^{az} \ln \gamma_1^{az}} \right)^2 \ln \gamma_1^{az} = \left(1 + \frac{0.204 \times \ln 1.516}{0.796 \times \ln 1.034} \right)^2 \times \ln 1.034 = 0.589$$

$$A_{21} = \left(1 + \frac{x_1^{az} \ln \gamma_1^{az}}{x_2^{az} \ln \gamma_2^{az}} \right)^2 \ln \gamma_2^{az} = \left(1 + \frac{0.796 \times \ln 1.034}{0.204 \times \ln 1.516} \right)^2 \times \ln 1.516 = 0.718$$

(2) 当 $x_1 = 0.3$ 时

$$\ln \gamma_1 = \frac{A_{12}}{\left(1 + \frac{A_{12}x_1}{A_{21}x_2} \right)^2} = \frac{0.589}{\left(1 + \frac{0.589 \times 0.3}{0.718 \times 0.7} \right)^2} = 0.3224 \quad \gamma_1 = 1.38$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{A_{21}}{\left(1 + \frac{A_{21}x_2}{A_{12}x_1} \right)^2} = \frac{0.718}{\left(1 + \frac{0.718 \times 0.7}{0.589 \times 0.3} \right)^2} = 0.0486 \quad \gamma_2 = 1.05$$

$$p = p_1^s x_1 \gamma_1 + p_2^s x_2 \gamma_2 = 95.39 \times 0.5 \times 1.38 + 65.06 \times 0.5 \times 1.05 = 100.0 (\text{kPa})$$

$$y_1 = \frac{p_1^s x_1 \gamma_1}{p} = \frac{95.39 \times 0.5 \times 1.38}{100.0} = 0.658$$

4. (12 分) 753K、1.5MPa 的过热蒸汽推动透平机，并在 0.07MPa 下排出。此透平机既不绝热也不可逆，过程的热量损失为 $7.1 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 蒸汽，初始状态下蒸汽的焓、熵值为 $H_1 = 3426.7 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ， $S_1 = 7.5182 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，在 0.07MPa， $S'_2 = 7.5182 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 时蒸汽的焓值 $H'_2 = 2674.2 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，实际由于过程的不可逆性，出口乏汽 $H_2 = 2780 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ， $S_2 = 7.7838 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，试求：该过程对外实际输出的轴功 W_s ，过程的损耗功 W_L 和热力学效率 η_{II} 。设环境温度为 $T^\ominus = 293 \text{ K}$ 。

已知：稳流过程的热力学第一定律 $\Delta H = Q - W_s$ ；热力学第二定律

$$\sum_i (m_i S_i)_{\text{in}} - \sum_j (m_j S_j)_{\text{out}} + \Delta S_f + \Delta S_g = 0; \quad \text{损耗功 } W_L = T^\ominus \Delta S_g, \quad \text{理想功}$$

$$W_{\text{id}} = -\Delta H + T^\ominus \Delta S, \quad \text{热力学效率 } \eta_{II} = \frac{W_s}{W_{\text{id}}}。$$

解：以 1kg 蒸汽为计算基准，根据热力学第一定律： $\Delta H = Q - W_s$

$$\text{则：} W_s = -\Delta H + Q = -(H_2 - H_1) + Q = -(2780 - 3426.7) - 7.1 = 639.6 (\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$$

由热力学第二定律： $-\Delta S_{\text{sys}} + \frac{Q}{T^{\ominus}} + \Delta S_g = 0$

$$\Delta S_g = \Delta S_{\text{sys}} - \frac{Q}{T^{\ominus}} = S_2 - S_1 - \frac{Q}{T^{\ominus}} = (7.7838 - 7.5182) + \frac{7.1}{293} = 0.2898 \text{ (kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

$$W_L = T^{\ominus} \Delta S_g = 293 \times 0.2898 = 84.9 \text{ (kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$$

热力学效率

$$\eta_{\text{II}} = \frac{W_s}{W_{\text{id}}} = \frac{W_s}{W_s + W_L} = \frac{639.6}{639.6 + 84.9} = \frac{639.6}{724.5} \times 100\% = 88.3\%$$

或 $W_{\text{id}} = -\Delta H + T^{\ominus} \Delta S = (3426.7 - 2780) + 293 \times (7.7838 - 7.5182) = 724.5 \text{ (kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$

$$\eta_{\text{II}} = \frac{W_s}{W_{\text{id}}} = \frac{639.6}{724.5} \times 100\% = 88.3\%$$

5. (10 分) 某制冷机采用氨作为制冷剂, 制冷能力为 $60000 \text{ kJ} \cdot \text{h}^{-1}$, 蒸发温度为 -15°C , 压缩机在绝热可逆下操作, 压缩后蒸汽冷凝温度为 30°C , 采用节流膨胀阀, 试计算:

- 1) 制冷剂每小时的循环量, $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$;
- 2) 压缩机消耗的功率, kW ;
- 3) 该循环的制冷系数; 4) 该循环作逆 Carnot 循环的制冷系数。

已知: 题 5 附图中的各状态点参数为

1: $H_1 = 1661 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$; 2: $H_2 = 1891.17 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

3: $H_3 = 560.66 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$; L: $H_L = 351.46 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

制冷系数 $\xi = \frac{Q_L}{|W_s|}$, $\xi_c = \frac{T_L}{T_H - T_L}$ 。

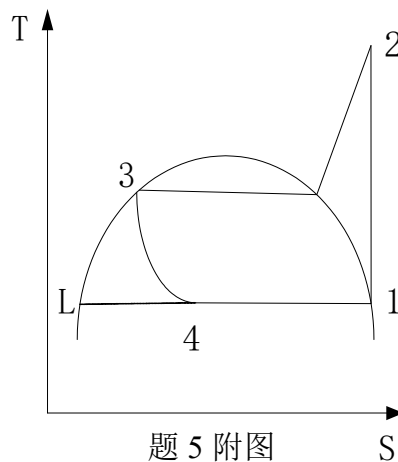
解: $H_4 = H_3 = 560.66 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

$$m = \frac{Q_t}{Q_L} = \frac{Q_t}{H_1 - H_4} = \frac{60000}{1661 - 560.66} = 54.53 \text{ (kg} \cdot \text{h}^{-1})$$

$$N_T = \frac{-mW_s}{3600} = \frac{m(H_2 - H_1)}{3600} = \frac{54.53 \times (1891.17 - 1661)}{3600} = 3.49 \text{ (kW)}$$

$$\xi = \frac{Q_L}{-W_s} = \frac{H_1 - H_4}{H_2 - H_1} = \frac{1661 - 560.66}{1891.17 - 1661} = 4.78$$

$$\xi_c = \frac{T_L}{T_H - T_L} = \frac{273.15 - 15}{30 - (-15)} = 5.74$$



题 5 附图

四、推导与证明题 (6 分)

根据热力学基本方程及Maxwell关系式，导出等熵膨胀系数计算式为：

$$\mu_s = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \frac{T}{c_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \text{ 并说明为什么任何气体在等熵膨胀下总是温度降低的,}$$

得到冷效应。已知热力学基本方程为： $dU = TdS - pdV$; $dH = TdS + Vdp$;

$$dA = -SdT - pdV; dG = -SdT + Vdp。$$

解： $S = S(T, p)$ 得： $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp$ 则：

$$\mu_s = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p}$$

$$\text{由于 } dH = TdS + Vdp \text{ 则： } \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \therefore \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{c_p}{T}$$

$$\text{又 } dG = -SdT + Vdp \text{ 则： } \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \therefore \mu_s = \frac{T}{c_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$\because c_p > 0; T > 0; \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p > 0 \therefore \mu_s > 0 \quad \because dp < 0 \therefore \Delta T < 0 \text{ 即： } T_2 < T_1$$