

典型模拟试题

典型模拟试题 (一)

一、是非题

1. 纯物质的饱和液体的摩尔体积、饱和蒸汽的摩尔体积、饱和蒸汽压均随着温度升高而增大。
2. 计算热力学性质变化时,参考态的选择对计算结果没有影响。
3. 某热力学性质是温度、压力的函数,即 $M(T, p)$ 。则其偏导数 $(\partial M / \partial p)_T$ 仍是 T 的函数。
4. 无论纯物质还是混合物,其临界点只有一个。
5. 热温商 $(\frac{Q}{T})$ 即过程的熵变。

二、选择题

1. T 温度下的纯物质过热蒸汽的压力 p ()。
(A) $> p^s(T)$ (B) $< p^s(T)$ (C) $= p^s(T)$ (D) 无法确定
2. 室内安装了一线圈加热器,下列哪种情况满足热力学第一定律而符合热力学第二定律 ()。
(A) 加热器消耗 $5\text{kW} \cdot \text{h}$ 电,向室内提供了 $6\text{kW} \cdot \text{h}$ 热量
(B) $5\text{kW} \cdot \text{h}$ 热量通过电阻线圈,产生了 $5\text{kW} \cdot \text{h}$ 电能
(C) 加热器消耗 $5\text{kW} \cdot \text{h}$ 电,向室内提供了 $5\text{kW} \cdot \text{h}$ 热量
(D) $5\text{kW} \cdot \text{h}$ 热量通过电阻线圈,产生了 $6\text{kW} \cdot \text{h}$ 电能
3. 在低压下, $\text{H}_2(2)$ 溶解于水(1)中达到饱和,其在水中的溶解度 x_2 可表示为 ()。
(A) $x_2 = (p - p_1^s) / f_1$ (B) $x_2 = (p - p_1^s) / H_{12}$
(C) $x_2 = (p - p_2^s) / f_1$ (D) $x_2 = (p - p_2^s) / H_{12}$
4. 二元混合物, $\ln \gamma_1 = 2.4 x_2^2$, 则可接受的 $\ln \gamma_2$ 的表达式是 ()。
(A) $1.2 x_1 x_2$ (B) $2.4 x_1 x_2$ (C) $2.4 x_1^2$ (D) $1.2 x_1^2$
5. $(\frac{\partial p}{\partial S})_T (\frac{\partial V}{\partial T})_p =$ ()。
(A) $-(\frac{\partial S}{\partial T})_p$ (B) -1 (C) 1 (D) $(\frac{\partial T}{\partial p})_s$

三、填空题

1. 对三元混合物,展开第二 virial 系数的混合法则 $B = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 y_i y_j B_{ij} =$ _____,

其中, 下标相同的 virial 系数有 _____, 它们表示 _____; 下标不同的 virial 系数有 B_{12} 、 B_{23} 、 B_{31} , 它们表示 _____。

2. 一定量气体密封在一个圆筒形金属容器中, 容器配有活塞, 假设活塞与容器壁无摩擦, 起初被固定在某一位置, 气体的体积为 V_1 , 然后被放置在一恒温水浴中, 当达到平衡时, 气体压力为 p_1 。这时活塞开始移动, 直到达到外压 p_0 , 体积为 V_2 , 则气体所做的最大功为 _____。

3. 指出下列物系的自由度数: (1) 液体水与水蒸气处于汽液平衡状态 _____, (2) 乙醇与水的二元汽液平衡状态 _____, (3) 戊醇和水的二元汽液三相平衡状态 _____。

4. 已知 $\frac{G_1^E}{RT} = Ax_1x_2$, 则活度系数为 _____, _____。

5. _____ 情况下, 系统的热容为无穷大。

四、解答题

1. 现需配制 25℃ 的甲醇 (1)-水 (2) 混合液 500cm³, 甲醇的摩尔分数为 0.3, 问需要甲醇、水各多少毫升?

已知 25℃ 时有关物性数据如下:

项目	纯物质摩尔体积 V_i / (cm ³ /mol)	偏摩尔体积 \bar{V}_i / (cm ³ /mol)
甲醇	40.727	38.632
水	18.068	17.765

2. 某气体服从状态方程 $(p + a/V)V = RT$, 写出等温过程 ΔH 、 ΔS 的表达式。偏离焓和偏离熵的计算公式如下:

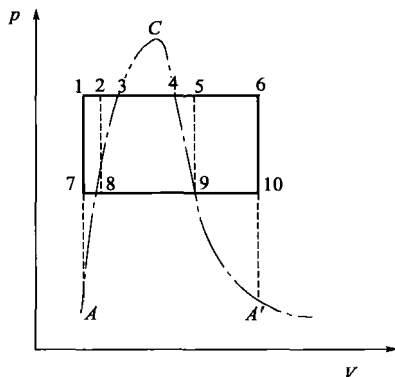
$$\frac{H - H^{\text{ig}}}{RT} = Z - 1 + \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV$$

$$\frac{S - S^{\text{ig}}}{R} + \ln \frac{p}{p_0} = \ln Z + \frac{1}{R} \int_{\infty}^V \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - \frac{R}{V} \right] dV$$

3. 正丙醇 (1) 与甲苯 (2) 所形成的共沸点是 $x_1 = 0.6$ 和 $T = 92.6^\circ\text{C}$, $p = 760\text{mmHg}$ 下形成, 用 van Laar 方程估计两组组成在系统温度下的无限稀活度系数。已知两组分的饱和蒸汽压是 637.86mmHg 和 442.24mmHg。

4. 某氨蒸气压缩制冷循环, 要求制冷量 $Q_0 = 3.0 \times 10^5 \text{ kcal/h}$, 蒸发室温度为 -20°C , 若冷凝器用水冷却, 冷却水温度为 20°C , 假设冷凝器中氨与冷却水的传热温差为 5°C , 其制冷系数相当于逆卡诺循环的 40%, 计算该制冷循环消耗的功。若冷凝器用空气冷却, 室温为 35°C , 蒸发室温度仍为 -20°C , 制冷系数相当于逆卡诺循环的 30%, 消耗的功又为多少?

5. 将 p - V 图上的 1-2-3-4-5-6-10-9-8-7-1 循环及其相关线标注到 p - T 图上。



典型模拟试题 (二)

一、是非题

1. 对于一纯气体, 当 $p \rightarrow 0$ 时, $[RT/p - V(T, p)] \equiv 0$ 。
2. 在 0.1MPa 下蒸发 1kg 水所需热量比在 0.8MPa 下蒸发 1kg 水所需热量多。
3. 饱和空气的相对湿度为 100%。
4. 高质量的汽液平衡数据必定满足热力学一致性。
5. 某工质在封闭系统进行不可逆循环后, 其熵变要增加。

二、选择题

1. 在厨房炖排骨时, 用下述哪种锅耗费的时间会短些 ()。
(A) 没有盖子的锅 (B) 盖子较轻的锅
(C) 盖子较重的锅 (D) 盖上有小孔的锅
2. 某温度下, 纯物质 p - T 图的汽化曲线的切线的斜率近似 ()。
(A) 正比于该温度下的蒸发焓 ΔH^{vap}
(B) 正比于该温度
(C) 正比于该温度的平方
(D) 正比于该温度下的 ΔA^{vap}
3. 二元气体混合物的摩尔分数 $y_1 = 0.3$, 且 $\hat{\varphi}_1 = 0.90$, $\hat{\varphi}_2 = 0.80$, 则混合物的总逸度系数 Φ 为 ()。
(A) 0.8288 (B) 0.8388 (C) 0.8588 (D) 0.8688
4. 混合物 α 相与 β 相处于平衡状态, 则对于其中任一组分 i 都有 ()。
(A) $\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta$ (B) $f_i^\alpha = f_i^\beta$ (C) $\hat{\varphi}_i^\alpha = \hat{\varphi}_i^\beta$ (D) $\varphi_i^\alpha = \varphi_i^\beta$
5. 某流体在稳流装置内经历一个不可逆绝热过程, 做出一定的功, 则流体流出与流入的系统的熵差为 ()。
(A) 正 (B) 负 (C) 零 (D) 不能确定

三、填空题

1. 计算混合物偏离性质时, 参考态是_____。
2. 一定量气体密封在一个圆筒形金属容器中, 容器配有活塞, 假设活塞与容器壁无摩擦, 起初被固定在某一位置, 气体的体积为 $V_1 = 5 \text{ L}$, 然后被放置在一恒温 $T = 25^\circ\text{C}$ 的水浴中, 当达到平衡时, 气体压力为 5atm。这时活塞开始移动, 直到达到外压 p_0 , 体积为 $V_2 = 10 \text{ L}$, 计算下面三种情况下的功 (1) 活塞外面是真空_____; (2) 外界压力是 1atm 时, _____; (3) 外界压力被控制在仅略小于内部压力时, _____。

3. 将 $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$, 用 C_p^{ig}, T, p, V 来表示_____。
4. 使用 Joback 法估算正丁硫醇的正常沸点为_____。
5. 绝热节流过程为等_____过程, 微分节流效应系数为_____。

四、解答题

1. 某二元混合物的逸度系数表达式为 $\ln \varphi = Ax_1 + Bx_2 + Cx_1x_2$, A, B, C 为常数,

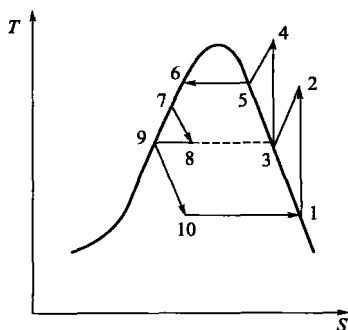
求两个组分的逸度系数 $\hat{\varphi}_1$, $\hat{\varphi}_2$ 。

2. 某二元混合物的逸度为 $\ln f = A + Bx_1 - Cx_1^2$ 。试以 Lewis-Randall 规则作为标准态, 确定 (1) G^E/RT 的表达式; (2) $\ln \gamma_1$ 和 $\ln \gamma_2$ 的表达式。

3. 两个完全相同的物体, 其初始温度为 T , 有一个制冷设备工作于这两个物体之间, 使得其中一个物体的温度降低到 T' , 求此过程所需要的最小功和此时另一个物体的温度 T'' 。

4. 在 25°C 时, 两元系统处于汽液液三相平衡状态, 通过分析两个平衡的液相组成得 $x_2^a = 0.05$, $x_1^a = 0.01$, 已知两个纯组分的在系统温度下的饱和蒸汽压是 $p_1^s = 0.7\text{bar}$, $p_2^s = 0.1\text{bar}$, 在合理的假设下估计: (1) 两组分的活度系数; (2) 平衡压力; (3) 平衡汽相组成。

5. 左下为二级压缩制冷循环的 T - S 图, 请把该过程绘制在 p - H 图上。图中过程 2-3, 4-5 为等压冷凝, 过程 7-8, 9-10 为节流膨胀。



典型模拟试题 (三)

一、是非题

1. 理想气体的焓和热力学能都仅是温度的函数。
2. 纯物质的平衡汽化过程, 吉氏函数的变化值等于零。
3. 纯物质逸度的完整定义是, 在等温条件下, $dG = RT \ln f$ 。
4. 对相同的一个变化过程, 不可逆过程的熵变不小于可逆过程的熵变。
5. 理想气体的绝热可逆过程, $pV^k = \text{常数}$ (k 为绝热指数, $k = C_p/C_V$)。

二、选择题

1. 什么情况下系统的热容为无穷大? ()
 (A) 平衡汽化过程 (B) 绝热可逆过程
 (C) 相变过程 (D) 不可逆过程
2. 对于理想气体, Joule-Thomson 效应系数为 ()。
 (A) 0 (B) 1 (C) -1 (D) 不能确定
3. 对于一均相的物质, 其 H 和 U 的关系为 ()。
 (A) $H > U$ (B) $H \leq U$ (C) $H = U$ (D) 不能确定
4. 一定 T 、 p 的二元等摩尔混合物的 $\hat{\varphi}_1 = e^{-0.1}$, $\hat{\varphi}_2 = e^{-0.2}$, 则混合物的逸度系数

为 ()。

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

5. 二元非理想溶液在极小浓度的条件下, 其溶质组分和溶剂组分分别遵守 ()。

- (A) Henry 规则和 Henry 规则 (B) Henry 规则和 Lewis-Randall 规则
(C) Lewis-Randall 规则和 Lewis-Randall 规则 (D) 均不合适

三、填空题

1. 125℃ 水蒸气, 1atm (状态 1), 被放置在一个绝热的带活塞的圆筒形容器中, 由电加热到 200℃ (状态 2), 如果活塞外界的压力为 1atm, 1kg 水蒸气需要吸收的热量为_____。

2. 由蒸汽压方程 $\lg p^S = A - \frac{B}{T}$, 表达物质的偏心因子为_____ (其中, A、B 为常数)。

3. 两个绝热容器, 体积均为 1 m³, 由带阀的细管连接, 初始状态, 一个容器中有 2bar, 290K 的理想气体, 另一个为真空的, 阀打开后, 压力和温度相等, 则两容器的最终压力和温度为温度还是初始值, 压力_____, 气体的熵变为_____。

4. 两个完全相同的物体, 其初始温度为 T, 有一个制冷设备工作于这两个物体之间, 使得其中一个物体的温度降低到 T', 此过程所需要的最小功为_____。

5. 热力学数据估算的两种主要方法是_____和_____。

四、解答题

1. 通常情况下空气中的声速 (W) 可以表示为 $W^2 = \left| \frac{V(\partial p / \partial V)_S}{\rho} \right|$

(1) 试用 p-V-T 性质和热容性质来表示声速;

(2) 对于 p = 101kPa 的空气, 若空气的平均分子量 M = 29 g/mol, 摩尔体积 V = 22.4 m³, C_p = 29.3 J/(mol · K), C_V = 21 J/(mol · K), 求该空气中的声速。

2. 某人设计一过程, 使用 100℃ 饱和水蒸气, 经一系列步骤可将热量不断地供给 180℃ 热源, 且不做轴功, 每千克饱和水蒸气可供热量为 1850 kJ, 假设冷却水为 20℃, 供给量为无限大。试想此设计过程是否可能实现?

3. 苯 (1)-甲苯 (2)-乙苯 (3) 系统在 100℃ 和 0.9521 bar (1 bar = 10⁵ Pa) 时的总组成成为 z₁ = 0.45, z₂ = 0.35, z₃ = 0.20, 100℃ 时三个纯组分的蒸气压力为 p₁^s = 1.8005 bar, p₂^s = 0.7417 bar, p₃^s = 0.3426 bar。若设为理想系统, 计算汽液平衡时, 汽液相分率 V、L 和组成 x_i、y_i。

4. 一气体若符合范德瓦耳斯 (van der Waals) 方程, 试证明其熵变化的表达式为 $dS = \frac{R}{V-b} dV + C_V dT$ 。

5. 估算丙三醇的正常沸点, 文献值 563.15 K。

典型模拟试题参考答案

典型模拟试题（一）参考答案

一、是非题

1. (×); 2. (√); 3. (×); 4. (×); 5. (×)

二、选择题

1. (B); 2. (B); 3. (B); 4. (C); 5. (B)

三、填空题

1. $y_1^2 B_{11} + y_2^2 B_{22} + y_3^2 B_{33} + 2y_1 y_2 B_{12} + 2y_2 y_3 B_{23} + 2y_3 y_1 B_{31}$; 两个相同分子间的相互作用; 两个不同分子间的相互作用

$$2. W = \int_{V_1}^{V_2} p_0 dV$$

$$3. 1; 2; 1$$

$$4. \ln \gamma_1 = A x_2^2, \ln \gamma_2 = A x_1^2$$

5. 在相变的

四、解答题

1. 解: 设加入的水和甲醇分别为 n_2 和 n_1 mol, 体积分别为 V_2 和 V_1 , 则

$$V = 0.3 \times \bar{V}_1 + 0.7 \times \bar{V}_2 = 24.0251 \text{ (cm}^3/\text{mol)}$$

$$n = \frac{500}{24.0251} = 20.8116 \text{ (mol)}$$

$$V_2 = 0.7 \times 20.8116 \times \bar{V}_2 = 263.22 \text{ (cm}^3)$$

$$V_1 = 0.3 \times 20.8116 \times \bar{V}_1 = 254.28 \text{ (cm}^3)$$

$$2. \text{解: } \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V}; p = \frac{RT - a}{V}$$

$$\frac{H - H^{\text{ig}}}{RT} = Z - 1 + \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \left(\frac{a}{V} \right) dV$$

$$\frac{S - S^{\text{ig}}}{R} + \ln \frac{p}{p_0} = \ln Z$$

$$\Delta H = (H - H^{\text{ig}})_2 - (H - H^{\text{ig}})_1 = a \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = (S - S^{\text{ig}})_2 - (S - S^{\text{ig}})_1 = -R \ln \frac{p_2}{p_1} = R \ln \frac{p_1}{p_2}$$

3. 解: 由低压下的汽液平衡准则可以得到活度系数与共沸点状态参数之间的关系

$$\gamma_1^{\text{az}} = p^{\text{az}} / p_1^{\text{s}} = 760 / 637.86 = 1.191$$

$$\gamma_2^{\text{az}} = p^{\text{az}} / p_2^{\text{s}} = 760 / 442.24 = 1.719$$

将共沸点的汽液平衡数据及活度系数代入 van Laar 方程式

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

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

解得模型参数为

$$A_{12} = 1.643, A_{21} = 1.193$$

为了得到无限稀活度系数, 对 van Laar 方程求极限得

$$\ln \gamma_1^\infty = A_{12} \Rightarrow \gamma_1^\infty = 5.17$$

同样 $\gamma_2^\infty = 3.30$ 。

4. 解: (1) 冷凝温度 $T_2 = 20 + 5 + 273.15 = 298.15$ (K)

蒸发温度 $T_1 = -20 + 273.15 = 253.15$ (K)

$$\xi_{\text{卡}} = \frac{T_1}{T_2 - T_1} = \frac{253.15}{298.15 - 253.15} = 5.63$$

$$40\% \xi_{\text{卡}} = \frac{Q_0}{W_N} = 2.25$$

$$W_N = \frac{Q_0}{2.25} = 1.33 \times 10^5 \text{ kcal/h}$$

(2) 冷凝温度

$$T_2 = 35 + 273.15 = 308.15$$
 (K)

蒸发温度

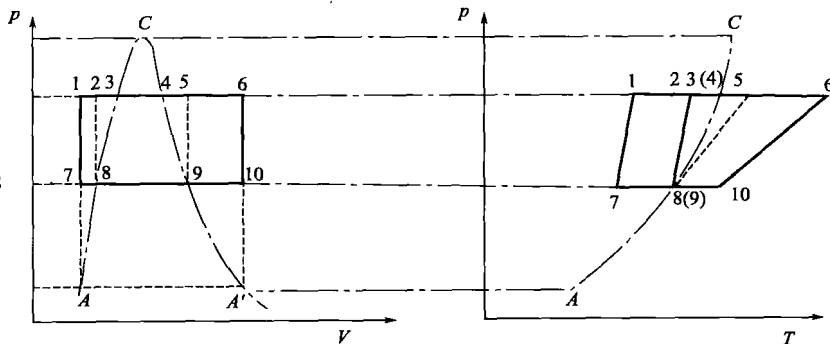
$$T_1 = -20 + 273.15 = 253.15$$
 (K)

$$\xi_{\text{卡}} = \frac{T_1}{T_2 - T_1} = \frac{253.15}{308.15 - 253.15} = 4.60$$

$$30\% \xi_{\text{卡}} = \frac{Q_0}{W_N} = 1.38$$

$$W_N = \frac{Q_0}{1.38} = 2.17 \times 10^5 \text{ kcal/h}$$

5. 解:



典型模拟试题 (二) 参考答案

一、是非题

1. (×); 2. (√); 3. (√); 4. (√); 5. (×)

二、选择题

1. (C); 2. (A); 3. (A); 4. (A); 5. (A)

三、填空题

1. 与研究态同温同组成的理想气体混合物

2. 不做功; $W = p_0 (V_2 - V_1) = 1 \times (10 - 5) = 5 \text{ atm} \cdot \text{L} = 506.6 \text{ J}$; $W = nRT \ln$

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = nRT \ln 2 = 1756 \text{ J}$$

$$3. -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T} = \left[C_p^{\text{ig}} - T \int_0^p \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p dp\right] / T$$

$$4. T_b = 353.78 \text{ K}$$

$$5. \text{ 焓: } -\mu_j = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{C_p}$$

四、解答题

1. 解:

$$\ln \hat{\varphi}_1 = \ln \varphi + (1 - x_1) \frac{d \ln \varphi}{dx_1} =$$

$$Ax_1 + Bx_2 + Cx_1x_2 + (1 - x_1)(A - B + C - 2Cx_1) = Ax_1 + (A + C)x_2 - Cx_1x_2 = A + Cx_2^2$$

$$\ln \hat{\varphi}_2 = \ln \varphi - x_1 \frac{d \ln \varphi}{dx_1} = Ax_1 + Bx_2 + Cx_1x_2 - x_1(A - B + C - 2Cx_1)$$

$$= (B - C)x_1 + Bx_2 + Cx_1x_2 + 2Cx_1^2 = B + Cx_1^2$$

或用定义式:

$$\ln \hat{\varphi}_i = \left(\frac{\partial n \ln \varphi}{\partial n_i}\right)_{T, p, n \neq i}$$

2. 解:

$$\ln\left(\frac{\hat{f}_1}{x_1}\right) = \left[\frac{\partial(n \ln f)}{\partial n_1}\right]_{T, p, n \neq 1} = \frac{\partial(nA + n_1B - n_1^2C/n)}{\partial n_1} = A + B - (2x_1 - x_1^2)C$$

$$\ln\left(\frac{\hat{f}_2}{x_2}\right) = \left[\frac{\partial(n \ln f)}{\partial n_2}\right]_{T, p, n \neq 2} = \frac{\partial(nA + n_1B - n_1^2C/n)}{\partial n_2} = A + x_1^2C$$

另

$$\ln f_1 = \lim_{x_1 \rightarrow 1} (\ln f) = A + B - C$$

$$\ln f_2 = \lim_{x_2 \rightarrow 1} (\ln f) = A$$

再由活度系数定义, 得:

$$\ln \gamma_1 = \ln\left(\frac{\hat{f}_1}{f_1 x_1}\right) = \ln\left(\frac{\hat{f}_1}{x_1}\right) - \ln f_1 = (x_1^2 - 2x_1 + 1)C = x_2^2 C$$

$$\ln \gamma_2 = \ln\left(\frac{\hat{f}_2}{f_2 x_2}\right) = \ln\left(\frac{\hat{f}_2}{x_2}\right) - \ln f_2 = x_1^2 C$$

$$\text{于是有: } \frac{G^E}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 = x_1 (x_2^2)C + x_2 (x_1^2)C = x_1 x_2 C$$

3. 解: 欲使过程做最小功, 则

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_{\text{冷机}} = 0$$

由于

$$\Delta S_1 = C_p \ln(T'/T)$$

$$\Delta S_2 = C_p \ln(T''/T)$$

$$\Delta S_{\text{冷机}} = 0$$

所以

$$C_p \ln(T'/T) + C_p \ln(T''/T) + 0 = 0$$

得到第二个物体的温度为

$$T'' = T^2/T'$$

该过程可以视为稳定流动过程, 由稳定流动过程的能量平衡方程知

$$\Delta H = Q_p - W$$

在绝热可逆过程中所需要的功最小:

$$W_{\text{rev}} = -\Delta H = -(\Delta H_1 + \Delta H_2) = -C_p(T'' - T) - C_p(T' - T) = -C_p\left(\frac{T^2}{T'} + T' - 2T\right)$$

4. 解: 低压下的汽液平衡准则可以转化为:

$$p y_i = p_i^s x_i \gamma_i$$

由活度系数的对称归一化规则, 可以假设:

$$\gamma_1^s \approx 1, \gamma_2^s \approx 1$$

$$p y_1 = p_1^s x_1^s \gamma_1^s \approx 0.95 \times 0.7$$

$$p y_2 = p_2^s x_2^s \gamma_2^s \approx 0.99 \times 0.1$$

$$p = \sum y_i p = 0.76 \text{ bar}$$

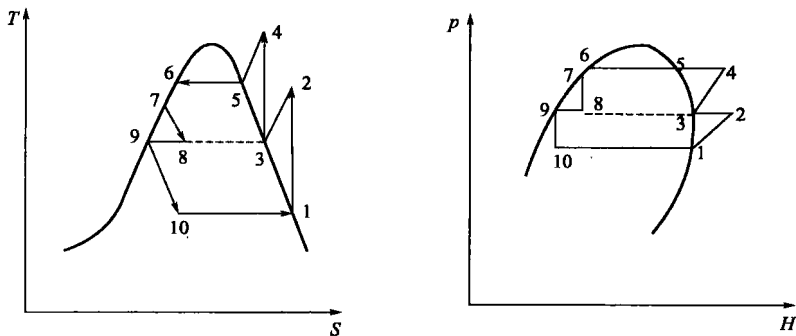
$$y_1 = 0.95 \times 0.7 / 0.764 = 0.8704$$

$$y_2 = 0.1296$$

$$\gamma_2^s = y_2 p / 0.05 \times 0.1 = 19.8$$

$$\gamma_1^s = y_1 p / 0.01 \times 0.7 = 95$$

5. 解:



典型模拟试题 (三) 参考答案

一、是非题

1. (✓); 2. (✓); 3. (×); 4. (×); 5. (✓)

二、选择题

1. (C); 2. (A); 3. (A); 4. (B); 5. (B)

三、填空题

1. 148.9 kJ

$$2. \omega = -1 - \lg p_r^s \big|_{T_r=0.7} = -1 - \frac{B}{T_c} \left(1 - \frac{1}{0.7}\right) = \frac{0.42857}{T_c} - 1$$

$$3. -p_2 = \frac{1}{2} p_1 = 1 \text{ bar}; -\Delta S_t = n \Delta S = 0.0830 \times 5.763 = (0.478) \text{ kJ/K}$$

$$4. W_{\text{rev}} = -C_p \left(\frac{T^2}{T} + T' - 2T \right)$$

5. 对应态原理；基团贡献法

四、解答题

1. 解：

$$\begin{aligned} (1) \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S &= - \frac{(\partial S / \partial V)_p}{(\partial S / \partial p)_V} = - \frac{(\partial S / \partial p)_p}{(\partial S / \partial T)_V} \frac{(\partial S / \partial V)_p}{(\partial T / \partial p)_V} = - \frac{C_p (\partial T / \partial V)_p}{C_V (\partial T / \partial p)_V} \\ &= - \frac{C_p}{C_V} \left[- \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \right] \end{aligned}$$

故有
$$W^2 = \left| \frac{V (\partial p / \partial V)_S}{\rho} \right|$$

结合一定的状态方程，即可以获得 W 与 p - V - T 之间的关系式。

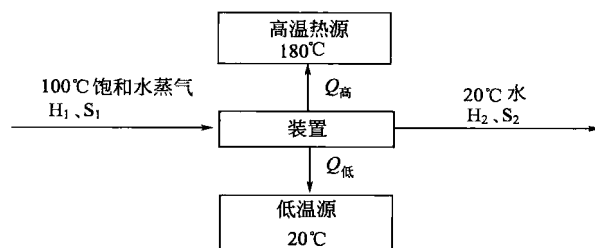
(2) 低压下采用理想气体状态方程 $p = \frac{RT}{V}$ ，所以

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T &= - \frac{RT}{V^2} \\ W^2 &= \frac{V C_p}{\rho C_V} \left(\frac{RT}{V^2} \right) = \frac{1}{\rho} \frac{C_p}{V C_V} RT = \frac{p C_p}{\rho C_V} \\ &= \left(\frac{V}{n} \right) \frac{p C_p}{C_V} = \frac{22.4 \text{ (m}^3\text{)} \times 101 \times 10^3 \text{ (Pa)} \times 29.3 \text{ (J/mol)}}{29 \text{ (g/mol)} \times 21 \text{ (J/mol)}} \\ &= 108848 \text{ (m/s)}^2 \end{aligned}$$

得
$$W = 330 \text{ m/s}$$

2. 解：

饱和水蒸气经过装置将热量传给高温热源，而被冷却到 20°C 排到环境，即有部分热量传给冷却水。流程如下：



饱和蒸汽经过装置这一系统应用稳流过程热力学第一定律关系式，

$$\Delta H = Q + W_s$$

由于没有机械功，即 $W_s = 0$ ，所以有

$$\Delta H = H_2 - H_1 = Q_{\text{高}} + Q_{\text{低}}$$

查饱和水蒸气表，得各状态的焓和熵值。

$$Q_{\text{低}} = 104.9 - 2675.5 + 1850 = -720.6 \text{ J/g}$$

过程中各部分的熵变为：

$$\text{水蒸气：} \Delta S_{\text{汽}} = S_2 - S_1 = 0.3674 - 7.3594 = -6.992 \text{ [J/(g} \cdot \text{K)]}$$

$$\text{传递高温热源：} \Delta S_{\text{高}} = \frac{1850}{180 + 273} = 4.084 \text{ [J/(g} \cdot \text{K)]}$$

$$\text{传递低温热源：} \Delta S_{\text{低}} = \frac{720.6}{20 + 273} = 2.459 \text{ [J/(g} \cdot \text{K)]}$$

总熵变: $\Delta S_{\text{总}} = -6.992 + 4.084 + 2.459 = -0.449 \text{ [J/(g} \cdot \text{K)]}$

对于环境和系统在外的孤立系统, 第二定律有 $\Delta S_{\text{总}} \geq 0$, 现在的结果有悖于第二定律, 即本设计不能成立。

3. 解: 对理想系统 (即液相为理想溶液、气相为理想气体), 平衡常数为:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{p_i^s}{p}$$

$$K_1 = 1.8911, \quad K_2 = 0.7790, \quad K_3 = 0.3598$$

由于

$$z_i = x_i (1-V) + y_i V$$

$$y_i = \frac{z_i K_i}{1 + V(K_i - 1)}$$

由组成归一化

$$\sum y_i = 1$$

即

$$\frac{0.45 \times 1.8911}{1 + 0.8911V} + \frac{0.35 \times 0.7790}{1 - 0.2210V} + \frac{0.2 \times 0.3598}{1 - 0.6402V} = 1$$

再试差得 $V = 0.505$, 进而得 $L = 1 - V = 0.495$ 。

代回气相组成表达式得:

$$y_1 = 0.587, \quad y_2 = 0.307, \quad y_3 = 0.106$$

再由 $x_i = y_i / K_i$ 得液相组成:

$$x_1 = 0.310, \quad x_2 = 0.394, \quad x_3 = 0.296$$

4. 证明: vdW 方程式为

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

由 Maxwell 关系式可知:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V$$

由全微分 $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT$ 得 vdW 方程

$$dS = \frac{R}{V-b} dV + C_V dT$$

5. 解: (1) 使用 Joback 法

基团	基团数	ΔT_{bi}	基团	基团数	ΔT_{bi}
CH ₂	2	22.88×2	OH	3	92.88×3
CH	1	21.74	合计		346.14

$$T_b = 198 + \sum n_i \Delta T_{bi} = 198 + 346.14 = 544.14 \text{ (K)}$$

(2) 使用 C-G 法

一级基团	基团数	ΔT_{bi}	二级基团	基团数	ΔT_{bj}
CH ₂	2	0.9225×2	CHOH	1	-0.5385
CH	1	0.6033	CH _m (OH)CH _n (OH)	2	1.4108
OH	3	3.2152×3			
合计		12.0939			2.2831

$$T_b = 204.359 \ln (\sum n_i \Delta T_{bi} + \sum n_j \Delta T_{bj}) = 204.359 \ln 14.377 = 544.75 \text{ (K)}$$