

13. 二元溶液, T, P一定时, Gibbs—Duhem 方程的正确形式是 (C).
- a. $X_1 d\ln\gamma_1/dX_1 + X_2 d\ln\gamma_2/dX_2 = 0$ b. $X_1 d\ln\gamma_1/dX_1 + X_2 d\ln\gamma_2/dX_2 = 0$
- c. $X_1 d\ln\gamma_1/dX_1 + X_2 d\ln\gamma_2/dX_1 = 0$ d. $X_1 d\ln\gamma_1/dX_1 - X_2 d\ln\gamma_2/dX_1 = 0$
14. 关于化学势的下列说法中不正确的是 (A)
- A. 系统的偏摩尔量就是化学势 B. 化学势是系统的强度性质
- C. 系统中的任一物质都有化学势 D. 化学势大小决定物质迁移的方向
15. 关于活度和活度系数的下列说法中不正确的是 (D)
- (A) 活度是相对逸度, 校正浓度, 有效浓度; (B) 理想溶液活度等于其浓度。
- (C) 活度系数表示实际溶液与理想溶液的偏差。(D) 任何纯物质的活度均为 1。
- (E) γ_i 是 G_E/RT 的偏摩尔量。
16. 等温等压下, 在A和B组成的均相体系中, 若A的偏摩尔体积随浓度的改变而增加, 则B的偏摩尔体积将: ()
- A. 增加 B. 减小 C. 不变 D. 不一定
17. 下列各式中, 化学位的定义式是 (a)
- a. $\mu_i \equiv \left[\frac{\partial(nH)}{\partial n_i} \right]_{P, nS, n_j}$ b. $\mu_i \equiv \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{nV, nS, n_j}$
- c. $\mu_i \equiv \left[\frac{\partial(nA)}{\partial n_i} \right]_{P, T, n_j}$ d. $\mu_i \equiv \left[\frac{\partial(nU)}{\partial n_i} \right]_{T, nS, n_j}$
18. 混合物中组分i的逸度的完整定义式是_____。
- A. $dG_i = RT d\ln \hat{f}_i, \lim_{p \rightarrow 0} [\hat{f}_i / (Y_i P)] = 1$ B. $dG_i = RT d\ln \hat{f}_i, \lim_{p \rightarrow 0} [\hat{f}_i / P] = 1$
- C. $dG_i = RT d\ln \hat{f}_i, \lim_{p \rightarrow 0} \hat{f}_i = 1$; D. $dG_i = RT d\ln \hat{f}_i, \lim_{p \rightarrow 0} \hat{f}_i = 1$
19. 关于偏摩尔性质, 下面说法中不正确的是 ()
- A. 偏摩尔性质与温度、压力和组成有关 B. 偏摩尔焓等于化学位
- C. 偏摩尔性质是强度性质 D. 偏摩尔自由焓等于化学位
20. 下列关于 ΔG 关系式正确的是 ()
- A. $\Delta G = RT \sum_i X_i \ln X_i$ B. $\Delta G = RT \sum_i X_i \ln a_i$
- C. $\Delta G = RT \sum_i X_i \ln \gamma_i$ D. $\Delta G = R \sum_i X_i \ln X_i$

二、填空题

- 纯物质的临界等温线在临界点的斜率和曲率均等于_____, 数学上可以表示为_____和_____。
- 根据Pitzer提出的三参数对应态原理, 计算给定T, P下纯流体的压缩因子Z时, 可查表得到_____, _____, 并根据公式_____, 计算出Z。如果无法查表, 也可根据截断的Virial公式 $Z = 1 + \frac{BP}{RT}$, 利用 B^0, B^1 仅为对比温度的函数, 计算出 B^0, B^1 , 根据公式_____, 计算出B, 从而得到Z的数值。
- 热力学第一定律的公式表述(用微分形式): _____。热力学第二定律的公式表述(即熵差与可逆热之间的关系, 用微分形式): _____。
- 几个重要的定义公式: 焓 H =_____; 自由能 A =_____; 自由焓 G =_____。
- 几个热力学基本关系式: dU =_____; dH =_____;

6. 写出下列Maxwell关系式： $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \underline{\hspace{1cm}}$ ； $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \underline{\hspace{1cm}}$ 。
7. 对理想溶液， $\Delta H = \underline{\hspace{1cm}}$ ， $\Delta V = \underline{\hspace{1cm}}$ ， $\Delta S = \underline{\hspace{1cm}}$ ， $\Delta G = \underline{\hspace{1cm}}$ 。
8. 等温、等压下的二元液体混合物的活度系数之间的关系 $\underline{\hspace{1cm}} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dx_2} = 0$ 。
9. 超额性质的定义为在相同温度、压力及组成条件下真实溶液性质和 $\underline{\hspace{1cm}}$ 溶液性质之差。
10. 二元混合物的焓的表达式为 $H = x_1 \overline{H}_1 + x_2 \overline{H}_2 + \alpha x_1 x_2$ ，则 $\overline{H}_1 = \underline{\hspace{1cm}}$ ；
 $\overline{H}_2 = \underline{\hspace{1cm}}$ 。

11. 填表

偏摩尔性质($\overline{M}_i$)	溶液性质(M)	关系式($M = \sum x_i M_i$)
	H	
	$\ln f$	
	$\ln \phi$	
$\ln \gamma_i$		
	ΔM	

三、是非题

1. 当压力大于临界压力时，纯物质就以液态存在。()
2. 由于分子间相互作用力的存在,实际气体的摩尔体积一定小于同温同压下的理想气体的摩尔体积，所以，理想气体的压缩因子 $Z=1$ ，实际气体的压缩因子 $Z<1$ 。()
3. 纯物质的饱和液体的摩尔体积随着温度升高而增大,饱和蒸汽的摩尔体积随着温度的升高而减小。()
4. 纯物质的三相点随着所处的压力或温度的不同而改变。()
5. 若用 x 表示蒸汽的干度，则该蒸汽的焓 $H = H_{sv} \cdot (1 - x) + H_{sl} \cdot x$ 。()
6. 逸度是一种热力学性质，溶液中组分i分逸度与溶液逸度的关系 $f_m = \sum_i^n x_i \hat{f}_i$ 。()
7. 只要温度、压力一定，任何偏摩尔性质总是等于化学位。()
8. 对于由纯物质形成理想溶液时，体积和焓的混合性质变化等于0。()
9. 理想溶液中溶液的超额吉氏函数 $GE = 0$ ，所以组分的活度系数 $\gamma_i = 0$ 。()
10. 对二元溶液，当T、P一定时，公式 $x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dx_2} = 0$ 成立。()

四、计算题

1. 利用Maxwell关系式等，将纯流体的 dS 表示成 T,P 的函数。
2. 25℃，0.1MPa下组分1和2形成溶液，其体积可由下式表示： $V = 40 - 12X_1 - 10X_1^2$ (cm³ /mol). 式中 X_1 为组分1的摩尔分数, V 为溶液的摩尔体积. 求，
(1) $\bar{V}_1, \bar{V}_2$; (2) $\bar{V}_1^\infty, \bar{V}_2^\infty$; (3) $\bar{V}_1, \bar{V}_2$; (4) ΔV ; (5) V_E ; 组分服从 Lewis—Randall 定则. (10 分)
3. 酒窖中装有10m³ 的96%(wt)的酒精溶液，欲将其配成65%的浓度，问需加水多少?能得到多少体积的65%的酒精? 设大气的温度保持恒定，并已知下列数据
- | 酒精浓度(wt) | $\bar{V}_{\text{水}}$ cm ³ mol ⁻¹ | $\bar{V}_{\text{乙醇}}$ cm ³ mol ⁻¹ |
|----------|--|---|
| 96% | 14.61 | 58.01 |
| 65% | 17.11 | 56.58 |
4. 已知40℃和7.09MPa下，二元混合物的 $\ln f = 1.96 - 0.235x_1$ (f 单位为MPa), 求(a) $x_1 = 0.2$ 时的 $\hat{f}_1, \hat{f}_2$; (b) f_1, f_2

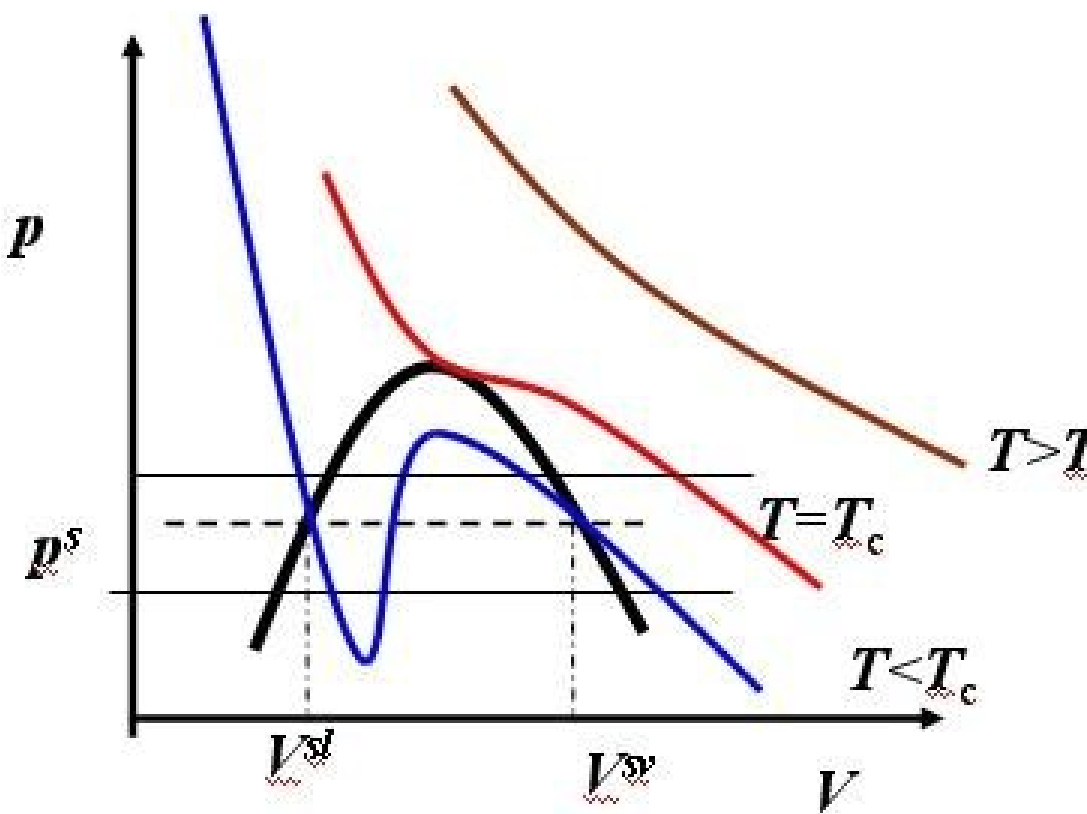
方程求解

将范德华方程整理后得到：

$$pV^3 - (bp + RT)V^2 + aV + ab = 0$$

是一个关于 V 的三次方程，其等温线如下图，根据不同的情况，其解有三种情况：

- $T > T_c$ 时，一个实根，两个虚根
- $T = T_c$ 时有三个相等的实根
- $T < T_c$ 时，有三个不等的实根。
- 当 $p = p^s$ 时，最大的根为饱和气体体积，最小的根为饱和液体体积。中间根无意义。
- 当 $p \neq p^s$ 时，只有一个根有意义，其他两个实根无意义。



模拟题二

一. 选择题 (每题 1 分, 共 15 分)

- 1、对单原子气体和甲烷, 其偏心因子 ω 近似等于 ()。
a. 0 b. 1 c. 2 d. 3
- 2、纯物质临界点时, 对比温度 T_r ()
a. =0 b. >1 c. <1 d. =1
- 3、下述说法哪一个正确? 某物质在临界点的性质 ()。
(A) 与外界温度有关 (B) 与外界压力有关 (C) 与外界物质有关 (D) 是该物质本身的特性。
- 4、下面的说法中不正确的是 ()。
(A) 纯物质无偏摩尔量。 (B) 任何偏摩尔性质都是 T, P 的函数。
(C) 偏摩尔性质是强度性质。 (D) 强度性质无偏摩尔量。
- 5、关于逸度的下列说法中不正确的是 ()。
(A) 逸度可称为“校正压力”； (B) 逸度可称为“有效压力”；
(C) 逸度表达了真实气体对理想气体的偏差； (D) 逸度可代替压力, 使真实气体的状态方程变为 $pv=nRT$ ； (E) 逸度就是物质从系统中逃逸趋势的量度。
- 6、二元溶液, T, P 一定时, Gibbs—Duhem 方程的正确形式是 ()。
a. $X_1 d\ln\gamma_1/dX_1 + X_2 d\ln\gamma_2/dX_2 = 0$ b. $X_1 d\ln\gamma_1/dX_1 + X_2 d\ln\gamma_2/dX_2 = 0$
c. $X_1 d\ln\gamma_1/dX_1 + X_2 d\ln\gamma_2/dX_1 = 0$ d. $X_1 d\ln\gamma_1/dX_1 - X_2 d\ln\gamma_2/dX_2 = 0$
- 7、在 373.15K 和 101325Pa 下水的化学势与水蒸气化学势的关系为 ()。
(A) $\mu(\text{水}) = \mu(\text{汽})$ (B) $\mu(\text{水}) < \mu(\text{汽})$
(C) $\mu(\text{水}) > \mu(\text{汽})$ (D) 无法确定
- 8、关于热力学基本方程 $dU=TdS-pdV$, 下面的说法中准确的是()。
(A) TdS 是过程热 (B) pdV 是体积功 (C) TdS 是可逆热
(D) 在可逆过程中, pdV 等于体积功, TdS 即为过程热
- 9、关于化学势的下列说法中不正确的是 ()。
A. 系统的偏摩尔量就是化学势 B. 化学势是系统的强度性质
C. 系统中的任一物质都有化学势 D. 化学势大小决定物质迁移的方向
- 10、关于活度和活度系数的下列说法中不正确的是 ()。
(A) 活度是相对逸度, 校正浓度, 有效浓度; (B) 理想溶液活度等于其浓度。
(C) 活度系数表示实际溶液与理想溶液的偏差。(D) 任何纯物质的活度均为 1。
(E) γ_i 是 G_E/RT 的偏摩尔量。
- 11、等温等压下, 在 A 和 B 组成的均相体系中, 若 A 的偏摩尔体积随浓度的改变而增加, 则 B 的偏摩尔体积将 ()。
A. 增加 B. 减小 C. 不变 D. 不一定
- 12、麦克斯韦关系式的主要作用是 ()。
(A) 简化热力学变量的计算; (B) 用某个热力学函数代替另一不易测定的热力学函数的偏微商; (C) 用易于测定的状态性质的偏微商代替不易测定的状态性质的偏微商; (D) 便于用特性函数表达其它热力学函数
- 13、下列四个关系式中哪一个不是麦克斯韦关系式? ()
A. $(\partial T/\partial V)_S = (\partial V/\partial S)_P$ B. $(\partial T/\partial p)_S = (\partial V/\partial S)_P$
C. $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$ D. $(\partial S/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_P$
- 14、对 1mol 理想气体, $(\frac{\partial S}{\partial P})_T$ 应是 ()
(a) R/V ; (b) R ; (c) $-R/P$; (d) R/T 。
- 15、下列各式中, 化学势的定义式是 ()。
a. $\mu_i \equiv \left[\frac{\partial(nH)}{\partial n_i} \right]_{P, nS, n_j}$ b. $\mu_i \equiv \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{nV, nS, n_j}$
c. $\mu_i \equiv \left[\frac{\partial(nA)}{\partial n_i} \right]_{P, T, n_j}$ d. $\mu_i \equiv \left[\frac{\partial(nU)}{\partial n_i} \right]_{T, nS, n_j}$

二、下列判断题正确者用“√”；不正确者用“×”。(每题 0.5 分，共 5 分)

1. 热力学来源于实践——生产实践及科研实践，但它同时又高于实践，热力学的一致性原则，常可考查（验）出科研或实践中引出的错误认识并加以纠正。（ ）
2. 由三种不反应的化学物质组成的三相 PVT 体系，达平衡时仅一个自由度。（ ）
3. 任何真实气体的性质可用同温同压下，该气体的剩余性质和理想气体性质的总和计算。（ ）
4. 在 T-S 图上，空气和水蒸气一样，在两相区内等压线和等温线是重合的。（ ）
5. 超额吉氏函数与活度系数间的关系有 $\left[\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right]_{T,P,\{n_j\}_{j \neq i}} = RT \ln \gamma_i$ （ ）
6. 符合 Lewis-Randall 规则的溶液为理想溶液。（ ）
7. 只有偏摩尔吉氏函数与化学势相等，所以 $\mu_i = \left[\frac{\partial (nG)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}}$ 是最有用的（ ）
8. 当取同一标准态时，溶液的超额热力学性质有 $\Delta H^E = H^E$ （ ）
9. 理想溶液中溶液的超额吉氏函数 $G^E = 0$ ，所以组分的活度系数 $\gamma_i = 1$ 。（ ）
10. 当 T、P 一定时，溶液中组分 i 的活度系数 $\gamma_i = \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^0}$ （ $\hat{\phi}_i$ 为组分 i 的组分逸度系数， ϕ_i^0 为纯组分 i 的逸度系数）。（ ）

三、填空题（每空 1 分，共 25 分）：

1. 逸度的标准态有两类，1) 以 _____ 为规则，2) 以 _____ 为规则，请举例说明 1) _____ 2) _____。
2. 写出热力学基本方程式 _____ ； _____ ； _____ 。
3. 对理想溶液， $\Delta H =$ _____， $\Delta V =$ _____， $\Delta S =$ _____， $\Delta G =$ _____。
4. 对应态原理是指 _____。
三参数对应态原理中三个参数为 _____。普遍化方法分为 _____ 和 _____ 两种方法；用普遍化方法可以计算 _____、_____、_____ 和 _____ 性质。
5. 活度的定义 _____；活度系数的定义 _____。
6. 偏离函数的定义 _____。
7. 混合性质变化的定义 _____。
8. 超额性质的定义 _____。
9. 偏心因子的定义 _____。

四、简答题（共 20 分）

1. 化工热力学的研究特点是什么？（4 分）

2. 液化石油气的主要成分为丙烷、丁烷和少量的戊烷而不是甲烷、乙烷或正己烷，试用下表分析液化气成分选择的依据。（4分）

物质	T_c , °C	P_c , atm	T_B , °C	燃烧值, kJ/g
甲烷	-82.62	45.36	-161.45	55.6
乙烷	32.18	48.08	-88.65	52.0
丙烷	96.59	41.98	-42.15	50.5
正丁烷	151.9	37.43	-0.5	49.6
正戊烷	196.46	33.32	36.05	49.1
正己烷	234.4	29.80	68.75	48.4

3. 从热力学角度解释，超临界萃取技术为何常选CO₂ 作为萃取剂？（4分）
4. 简述纯物质 P - V 图上点、线和区域的意义（用图说明），并写出临界等温的数学特征。（8分）

五、计算题（共 35 分）：

1、 已知 50℃时测得某湿蒸汽的质量体积为 1000cm³ g⁻¹，求单位质量的 H、S 和 G 函数各是多少？（10 分）

50℃时水的饱和汽、液相性质		
性质 M	饱和液相 M_l	饱和汽相 M_g
$V/\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	1.0121	12032
$U/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	209.32	2443.5
$H/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	209.33	2382.7
$S/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	0.7038	8.0763

2. 25℃，0.1MPa 下组分 1 和 2 形成溶液，其体积可由下式表示： $V=40 - 12X_1 - 10X_1^2$ (cm³/mol). 式中 X_1 为组分 1 的摩尔分数, V 为溶液的摩尔体积. 求，
(1) $\bar{V}_1, \bar{V}_2$; (2) $\bar{V}_1^\infty, \bar{V}_2^\infty$; (3) V_1, V_2 ; (4) ΔV ; (5) V_E ;
Lewis-Randall 定 则. （10 分）

3、 已知某二元溶液的活度系数模型为 $\ln \gamma_1 = Ax_2^2$; 并已知 $\ln f_1^s = A + B - C$; $\ln f_2^s = A$ 其中 A, B, C 仅是 T, P 的函数。求 $\ln \gamma_2, G^E / RT, \ln \hat{f}_1, \ln \hat{f}_2, \ln f$ 。（均以 Lewis-Ra ndall 规则为标准状态。）（15 分）

模拟题三

一、选择题

- 1、关于化工热力学用途的下列说法中不正确的是（ ）。
- A.可以判断新工艺、新方法的可行性； B.优化工艺过程； C.预测反应的速率；
D.通过热力学模型，用易测得数据推算难测数据，用少量实验数据推算大量有用数据；
E.相平衡数据是分离技术及分离设备开发、设计的理论基础。
- 2、纯流体在一定温度下，如压力低于该温度下的饱和蒸汽压，则此物质的状态为（ ）。
- A. 饱和蒸汽 B.饱和液体 C. 过冷液体 D.过热蒸汽
- 3、超临界流体是下列（ ）条件下存在的物质。
- A.高于 T_c 和高于 P_c B.临界温度和临界压力下
C.低于 T_c 和高于 P_c D.高于 T_c 和低于 P_c
- 4、对单原子气体和甲烷，其偏心因子 ω ，近似等于（ ）。
- A. 0 B. 1 C. 2 D. 3
- 5、关于化工热力学研究特点的下列说法中不正确的是（ ）。
- (A) 研究体系为实际状态。
(B) 解释微观本质及其产生某种现象的内部原因。
(C) 处理方法为以理想态为标准态加上校正。
(D) 获取数据的方法为少量实验数据加半经验模型。
(E) 应用领域是解决工厂中的能量利用和平衡问题。
- 6、关于化工热力学研究内容，下列说法中不正确的是（ ）。
- A.判断新工艺的可行性。 B.化工过程能量分析。 C.反应速率预测。 D.相平衡研究
- 7、(1.5分)0.1Mpa, 400K的 N_2 21kmol体积约为（ ）。
- A 3326L B 332.6L C 3.326L D 33.26 m^3
- 8、下列气体通用常数R的数值和单位，正确的是（ ）。
- A $8.314 \times 10^3 Pa \cdot m^3 / kmol \cdot K$ B 1.987cal/kmol K
C 82.05 $cm^3 \cdot atm / K$ D $8.314 J / kmol \cdot K$
- 9、纯物质 PV图临界等温线在临界点处的斜率和曲率都等于（ ）。
- A. -1 B. 0 C.1 D. 不能确定
- 10、对理想气体有（ ）。
- A. $(\partial H / \partial P)_T < 0$ B. $(\partial H / \partial P)_T > 0$
C. $(\partial H / \partial P)_T = 0$ D. $(\partial H / \partial T)_P = 0$
- 11、对单位质量，定组成的均相流体体系，在非流动条件下有（ ）。
- A. $dH = TdS + Vdp$ B. $dH = SdT + Vdp$
C. $dH = -SdT + Vdp$ D. $dH = -TdS - Vdp$

12、对1mol符合 $P = RT/(V-b)$ 状态方程的气体, $(\frac{\partial S}{\partial P})_T$ 应是 ()
 A.R/V; B.R ; C. -R/P ; D.R/T。

13、当压力趋于零时, 1mol气体的压力与体积乘积 (PV) 趋于 ()。
 A. 零 B 无限大 C. 某一常数 D. RT

14、不经冷凝, 能否将气体通过其他途径变成液体? ()
 A.能 B.不可能 C.还缺条件

15、对1molVander Waals气体, 有 ()。
 A. $(\partial S/\partial V)_T = R/(v-b)$ B. $(\partial S/\partial V)_T = -R/(v-b)$
 C. $(\partial S/\partial V)_T = R/(v+b)$ D. $(\partial S/\partial V)_T = P/(b-v)$

16、纯物质临界点时, 其对比温度 T_r ()。
 A. =0 B. <0 C. >0 D. =1

17、当压力趋于零时, 1mol气体的压力与体积乘积 (PV) 趋于:
 a. 零 b. 无限大 c. 某一常数 d. RT

18、下列各式中, 化学势的定义式是 ()
 A. $\mu_i \equiv [\frac{\partial(nH)}{\partial n_i}]_{P, nS, n_j}$ B. $\mu_i \equiv [\frac{\partial(nG)}{\partial n_i}]_{nV, nS, n_j}$
 C. $\mu_i \equiv [\frac{\partial(nA)}{\partial n_i}]_{P, T, n_j}$ D. $\mu_i \equiv [\frac{\partial(nU)}{\partial n_i}]_{T, nS, n_j}$

19、关于偏摩尔性质, 下面说法中不正确的是 ()
 (A) 纯物质无偏摩尔量 。 (B) T, P一定, 偏摩尔性质就一定。
 (C) 偏摩尔性质是强度性质。 (D) 强度性质无偏摩尔量 。

20、对无热溶液, 下列各式能成立的是 ()。
 A. $S^E=0, V^E=0$ B. $S^E=0, A^E=0$ C. $G^E=0, A^E=0$ D. $H^E=0, G^E=-TS^E$

21、下列方程式中以正规溶液模型为基础的是 ()。
 A. NRTL方程 B. Wilson方程 C. Margules方程 D. Flory-Huggins方程

22、戊醇和水形成的二元三相气液液平衡状态, 其自由度 $F=$ ()。
 A. 0 B. 1 C. 2 D. 3

23、在一定的温度和压力下二组分体系汽液平衡的条件是 ()。
 (A). $\hat{f}_V^1 = \hat{f}_L^1; \hat{f}_V^2 = \hat{f}_L^2$ (B) $\hat{f}_V^1 = \hat{f}_V^2; \hat{f}_L^1 = \hat{f}_L^2$
 (C). $\hat{f}_L^1 = \hat{f}_V^2; \hat{f}_V^1 = \hat{f}_L^2$ (D) $f_L = f_V$ (f 为混合物的逸度)

24、对液相是理想溶液, 汽相是理想气体体系, 汽液平衡关系式可简化为 ()。

A. $y_i f_i = x_i p_i^s$ B. $y_i p = \sum x_i p_i^s$ C. $y_i p = x_i \Phi_i p_i^s$ D. $y_i p = x_i p_i^s$

25、关于偏摩尔性质, 下面说法中不正确的是 () A.
 纯物质无偏摩尔量 。 B. T, P一定, 偏摩尔性质就一定。
 C. 偏摩尔性质是强度性质。 D. 偏摩尔吉氏函数等于化学势。

26. 关于理想溶液, 以下说法不正确的是 ()。
 A. 理想溶液一定符合Lewis-Randall规则和Henry规则。
 B. 符合Lewis-Randall规则或Henry规则的溶液一定是理想溶液。 C. 理想溶液中各组分的活度系数均为1。

D.理想溶液所有的超额性质均为0。

27、等温等压下，在A和B组成的均相体系中，若A的偏摩尔体积随A浓度的减小而减小，则B的偏摩尔体积将随A浓度的减小而()

A. 增加 B. 减小 C. 不变 D. 不一定

28、苯(1)和环己烷(2)在303K, 0.1013Mpa下形成 $x_1=0.9$ 溶液。此条件下 $V_1=89.96\text{cm}^3/\text{mol}$,

$V_2=109.4\text{cm}^3/\text{mol}$, $V_1^*=89.99\text{cm}^3/\text{mol}$, $V_2^*=111.54\text{cm}^3/\text{mol}$, 则超额体积 $V^E=()\text{cm}^3/\text{mol}$ 。

A. 0.24 B. 0 C. -0.24 D. 0.55

29、下列偏摩尔吉氏函数表达式中，错误的为()。

A. $\bar{G}_i = \mu_i$

B. $d\bar{G}_i = \bar{V}_i dp - \bar{S}_i dT$

C. $\bar{G}_i = \left[\partial(nG) / \partial n_i \right]_{T, P, n_{j \neq i}}$

D. $\bar{G}_i = \left[\partial(nG) / \partial n_i \right]_{T, n, n_{j \neq i}}$

30、下列偏摩尔性质与溶液性质关系式中，正确的是n mol溶液性质， $nM=()$ 。

A. $n \bar{M}_i$

B. $\sum x_i \bar{M}_i$

C. $x_i \bar{M}_i$

D. $\sum n_i \bar{M}_i$

31、混合物中组分i的逸度的完整定义式是()。

A. $d\bar{G}_i = RT d \ln \hat{f}_i, \lim_{p \rightarrow 0} [\hat{f}_i / (Y_i P)] = 1$

B. $d\bar{G}_i = RT d \ln \hat{f}_i, \lim_{p \rightarrow 0} [\hat{f}_i / P] = 1$

C. $d\bar{G}_i = RT d \ln \hat{f}_i, \lim_{p \rightarrow 0} \hat{f}_i = 1$

D. $d\bar{G}_i = RT d \ln \hat{f}_i, \lim_{p \rightarrow 0} \hat{f}_i = 1$

32、二元理想稀溶液，其溶质和溶剂分别遵守()。

A. Henry规则和Lewis--Randall规则.

B. Lewis--Randall规则和Henry规则.

C. 拉乌尔规则和Lewis--Randall规则.

D. Lewis--Randall规则和拉乌尔规则.

33、下列化学势 μ_i 和偏摩尔性质关系式正确的是()

A. $\mu_i = \bar{H}_i$

B. $\mu_i = \bar{V}_i$

C. $\mu_i = \bar{G}_i$

D. $\mu_i = \bar{A}_i$

34、Wilson方程是工程设计中应用最广泛的方程。以下说法不正确的是()。

A. 引入了局部组成的概念以及温度对 γ_i 的影响，因此精度高。

B. 适用于极性以及缔合体系。

C. 用二元体系的参数可以推算多元系。

D. 适用于液液部分互溶体系。

35. 等温汽液平衡数据如符合热力学一致性，应满足下列条件中()。

A. 足够多的实验数据

B. $\int_1^2 \ln(\gamma_1 / \gamma_2) dX_1 \approx 0$

C. $[(\ln \gamma_1) / P]_{T, X} \approx 0$

D. $[(\ln \gamma_1) / T]_{P, X} \approx 0$

36、气体经过稳流绝热膨胀，对外做功，如忽略宏观动能，位能变化，无摩擦损失，则此过程气体焓值_____。

A. 增加

B. 减少

C. 不变

D. 不确定

37、节流效应T-P图上转化曲线是表示_____的轨迹。

A. $\mu_j = 0$

B. $\mu_j < 0$

C. $\mu_j > 0$

- 38、理想的Rankine循环工质是在汽轮机中作_____膨胀
A) 等温 B) 等压 C) 等焓 D) 等熵
- 39、不可逆过程中孤立体系的（ ）
A. 总熵是增加的， 焓也是增加的 B. 总熵是减少的， 焓也是减少的
C. 总熵是减少的， 但焓是增加的 D. 总熵是增加的， 但焓是减少的
- 40、卡诺制冷循环的制冷系数与()有关。
A. 制冷剂的性质 B. 制冷剂的工作温度
C. 制冷剂的循环速率 D. 压缩机的功率
- 41、Rankine循环是由锅炉、过热器、汽轮机、冷凝器和水泵组成。（ ）
A) 正确 B) 错误
- 42、蒸汽压缩制冷中蒸发器置于高温空间，冷凝器置于低温空间。（ ）
A) 正确 B) 错误
- 43、稳态流动过程的理想功仅取决于体系的初态与终态及环境温度 T_0 ，而与具体的变化途径无关。（ ）
A) 正确 B) 错误
- 44、要对化工过程进行节能改进，就必须对理想功、损失功、热力学效率进行计算和热力学分析。（ ）
A) 正确 B) 错误
- 45、能量是由火用和火无两部分组成。（ ）
A) 正确 B) 错误
- 46、关于制冷原理，以下说法不正确的是（ ）。
A. 任何气体, 经等熵膨胀后, 温度都会下降 。
B. 只有当 $\mu_{J-T} > 0$, 经节流膨胀后, 气体温度才会降低。
C. 在相同初态下, 等熵膨胀温度降比节流膨胀温度降大。
D. 任何气体, 经节流膨胀后, 温度都会下降。
- 47、作为朗肯循环改进的回热循环是从汽轮机（即蒸汽透平机）中抽出部分蒸汽（ ）。
A. 锅炉加热锅炉进水 B. 回热加热器加热锅炉进水
C. 冷凝器加热冷凝水 D. 过热器再加热
- 48、一封闭体系经过一变化，体系从25℃恒温水浴吸收热量8000KJ，体系熵增25KJ/K，则此过程是（ ）。
A. 可逆的 B. 不可逆的 C. 不可能的
- 49、关于制冷循环，下列说法不正确的是（ ）。
(A) 冬天，空调的室外机是蒸发器。
(B) 夏天，空调的室内机是蒸发器。
(C) 冰箱里冷冻鱼肉所需的制冷量是由冷凝器吸收的热提供的 。
(D) 冰箱里冷冻鱼肉所需的制冷量是由蒸发器吸收的热提供的。
- 50、对于蒸汽动力循环要提高热效率，可采取一系列措施，以下说法不正确的是（ ）。

- (A) 同一Rankine循环动力装置，可提高蒸气过热温度和蒸汽压力
- (B) 同一Rankine循环动力装置，可提高乏气压力。
- (C) 对Rankine循环进行改进，采用再热循环。
- (D) 对Rankine循环进行改进，采用回热循环。
- 51、体系经不可逆循环又回到初态，则热熵的循环积分 ()。
- A <0 B = 0 C >0
- 52、同一热机在夏天的热机效率比在冬天的热机效率 ()。
- A. 相同 B.低 C.高 D.不一定
- 53、对膨胀做功过程，等熵效率的定义是不可逆绝热过程的作功量与可逆绝热过程的作功量之比。()
- A) 正确 B) 错误
- 54、提高汽轮机的进汽温度和进汽压力可以提高蒸汽动力循环效率。()
- A) 正确 B) 错误
- 55、气体从高压向低压作绝热膨胀时，膨胀后气体的压力温度必然降低。()
- A) 正确 B) 错误

二、填空题

- 1、(2分)在PT图上纯物质三种聚集态互相共存处称_____。
- 2、(2分)常用的 8个热力学变量 P、V、T、S、h、U、A、G可求出一阶偏导数336个，其中独立的偏导数共112个，但只有6个可通过实验直接测定，因此需要用_____将不易测定的状态性质偏导数与可测状态性质偏导数联系起来。
- 3、(2分)纯物质 P-V图临界等温线在临界点处的斜率_____， 曲率为_____。
- 4、(2分)麦克斯韦关系式的主要作用是_____。
- 5、(2分)描述流体PVT关系的立方型状态方程是_____三次方的物态方程。
- 6、(2分)剩余性质的定义是 $M^R =$ _____。
- 7、(2分)理想溶液的过量性质 M^E 等于_____。
- 8、(6分)由于邻二甲苯与对二甲苯、间二甲苯的结构、性质相近，因此它们混合时会形成_____溶液，它们的 $\Delta H=$ _____， $\Delta V=$ _____。
- 9、(2分)二元混合物容积表达式为 $V = X_1 V_1 + X_2 V_2 + \alpha X_1 X_2$ 如选同温同压下符合Lewis-Randall规则的标准态就有 $\Delta V=$ _____。
- 10、(4分)等温等压下二元溶液组分的活度系数与组成之间关系，按Gibbs-Duhem方程 $X_1 d \ln \gamma_1 +$ _____ = _____。
- 11、(2分)溶液中组分i的活度系数的定义是 $\gamma_i =$ _____。
- 12、(2分)对封闭体系，单位质量能量平衡方程式是_____, 对稳定流动体系单位质量能量的平衡方程式是_____。
- 13、(2分)孤立体系的熵增表达式是_____。
- 14、(2分)一定状态下体系的火用指体系由该状态达到与_____时，此过程理想功。
- 15、(2分)稳流体系熵方程中熵产生是体系内部_____所引起的。
- 16、(2分)纯物质T-S图两相区水平线段（结线）长度表示_____大小。
- 17、(2分)能量平衡时以热力学_____为基础，有效能平衡时以热力学_____为基础。

三、判断题

- 1、(1分)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。()
- 2、(1分)在T－S图上，空气和水蒸气一样,在两相区内,等压线和等温线是重合的。()
- 3、(1分)由于邻二甲苯与对二甲苯、间二甲苯的结构、性质相近，因此它们混合时会形成理想溶液。()
- 4、(1分)二元共沸物的自由度为2。()
- 5、(1分)理想溶液各组分的活度系数 γ 和活度为1。()
- 6、(1分)逸度也是一种热力学性质, 溶液中组分i的分逸度与溶液逸度的关系为

$$\ln f = \sum_i x_i \ln f_i$$
 ()

- 7、(2分)冬天，使室温由10℃升至20℃，空调比电加热器更省电。()
- 8、(2分)对不可逆绝热循环过程，由于其不可逆性，孤立体系的总熵变大于0。()
- 9、(2分)理想功 W_{id} 是指体系的状态变化是在一定的环境条件下按以完全可逆过程进行时，理论上可能产生的最大功或者必须消耗的最小功，因此理想功就是可逆功，同时也是 焓 的负值。()
- 10、(2分)损失功与孤立体系的总熵变有关，总熵变越大，损失功越大，因此应该尽量减少体系的不可逆性。()
- 11、(2分)理想功 W_{id} 是指体系的状态变化是在一定的环境条件下按以完全可逆过程进行时，理论上可能产生的最大功或者必须消耗的最小功，因此理想功就是可逆功，同时也是 焓 的负值。()

四、名词解释

- 1、(5分)偏离函数
- 2、(5分)偏心因子
- 3、(5分)广度性质
- 4、(5分)R-K 方程(Redlich-Kwong 方程)
- 5、(5分)偏摩尔性质
- 6、(5分)超额性质
- 7、(5分)理想溶液
- 8、(5分)活度

五、简答题

- 1、(8分)简述偏离函数的定义和作用。
- 2、(8分)甲烷、乙烷具有较高的燃烧值，己烷的临界压力较低，易于液化，但液化石油气的主要成分既不是甲烷、乙烷也不是己烷，而是丙烷、丁烷和少量的戊烷。试用下表分析液化 气成分选择的依据。

物质	临界温度	临界压力	正常沸点	燃烧值
	$T_c, \text{ }^\circ\text{C}$	$P_c, \text{ atm}$	$T_b, \text{ }^\circ\text{C}$	kJ/g
甲烷	-82.62	45.36	-161.45	55.6
乙烷	32.18	48.08	-88.65	52.0
丙烷	96.59	41.98	-42.15	50.5
正丁烷	151.9	37.43	-0.5	49.6
正戊烷	196.46	33.32	36.05	49.1
正己烷	234.4	29.80	68.75	48.4

- 3、(6分)工程上常见的汽液平衡问题有哪些类型？

- 4、(6分)相平衡的热力学一致性检验
- 5、(6分)卡诺定理的主要内容是么?
- 6、(6分)如何利用热力学第一定律测量湿蒸汽的干度?
- 7、(6分)什么是理想功、损失功?

六、图示或计算题

1、(20分)在T-S图上画出下列各过程所经历的途径(注明起点和箭头方向),并说明过程特点:如 $\Delta G=0$

- (1) 饱和液体节流膨胀;
- (2) 饱和蒸汽可逆绝热膨胀;
- (3) 从临界点开始的等温压缩;
- (4) 过热蒸汽经冷却冷凝为过冷液体(压力变化可忽略)。

2、(15分)25℃, 0.1MPa下, 组分1和2形成二元溶液, 其溶液的摩尔焓为 $H = 600 - 180X_1 - 20X_1^3$ (J/mol). 式中 X_1 为组分1的摩尔分数, 标准态按Lewis-Randall定则计算, 求

(1) $\bar{H}_1, \bar{H}_2$; (2) $\bar{H}_1^\infty, \bar{H}_2^\infty$; (3) H_1, H_2 ; (4) ΔH ; (5) H^E ; (15分)

3、(15分)已知某含组分1和2的二元溶液, 可用 $\ln \gamma_1 = A X_2^2, \ln \gamma_2 = A X_1^2$ 关联, A可视为常数, 60℃下达汽液平衡时能形成共沸物, 现测得60℃下 $\gamma_1^\infty = 14.7, P_1^s = 0.0174\text{MPa}, P_2^s = 0.0667\text{MPa}$, 设汽相可视为理想气体。试求:

- (1) G^E 表达式;
- (2) A值;
- (3) 60℃下恒沸点组成和平衡蒸汽压。

4、(15分)某动力循环的蒸汽透平机, 进入透平的过热蒸汽为2.0MPa, 400℃, 排出的气体为0.035MPa饱和蒸汽, 若要求透平机产生3000kW功率, 问每小时通过透平机的蒸汽流量是多少? 其热力学效率是等熵膨胀效率的多少? 假设透平机的热损失相当于轴功的5%。

5、(15分)试比较如下几种水蒸汽, 水和冰的有效能大小。设环境温度为298K。

0.15MPa, 160℃, 过热蒸汽;

0.3MPa, 160℃, 过热蒸汽;

0.07MPa, 100℃, 过冷蒸汽;

100℃, 饱和蒸汽;

0.1MPa, 100℃, 饱和水;

0.1MPa, 0℃, 冰。

模拟题四

一. 单项选择题 (每题1分, 共15分):

1. 纯物质临界点时, 其对比温度 T_r ()。

A. $=0$ B. <0 C. >0 D. $=1$
2. Pitzer提出的由偏心因子 ω 计算第二维里系数的普遍化关系式是 ()。

A. $B = B^0 \omega B^1$ B. $B = B^0 \omega + B^1$
 C. $B P_C / (RT_C) = B^0 + \omega B^1$ D. $B = B^0 + \omega B^1$
3. 对单位质量, 定组成的均相流体体系, 在非流动条件下有 ()。

A. $dH = TdS + Vdp$ B. $dH = SdT + Vdp$
 C. $dH = -SdT + Vdp$ D. $dH = -TdS - Vdp$
4. 对理想气体有 ()。

A. $(\partial H / \partial P)_T < 0$ B. $(\partial H / \partial P)_T > 0$
 C. $(\partial H / \partial P)_T = 0$ D. $(\partial H / \partial T)_P = 0$
5. 不可逆过程中, 孤立体系的 ()。

A. 总熵增加, 火用也增加。 B. 总熵减少, 火用也减少。
 C. 总熵减少, 但火用增加。 D. 总熵增加, 但火用减少。
6. 纯流体在一定温度下, 如压力低于该温度下的饱和蒸汽压, 则此物质的状态 ()。

A. 饱和蒸汽 B. 饱和液体
 C. 过冷液体 D. 过热蒸汽
7. 关于制冷原理, 以下说法不正确的是 ()

A. 任何气体, 经等熵膨胀后, 温度都会下降。
 B. 任何气体, 经节流膨胀后, 温度都会下降。
 C. 等熵膨胀温度降比节流膨胀温度降大。
 D. 只有当 $\mu_{J-T} > 0$, 经节流膨胀后, 气体温度才会降低。
 E. 理想气体的 μ_{J-T} 永远是等于0的。
8. 作为朗肯循环改进的回热循环是从汽轮机 (即蒸汽透平机) 中抽出部分蒸汽 ()

A. 锅炉加热锅炉进水 B. 回热加热器加热锅炉进水
 C. 冷凝器加热冷凝水 D. 过热器再加热
9. 下列关于 G^E 关系式正确的是 ()。

A. $G^E = RT \sum X_i \ln X_i$ B. $G^E = RT \sum X_i \ln \hat{\alpha}_i$
 C. $G^E = RT \sum X_i \ln \gamma_i$ D. $G^E = R \sum X_i \ln X_i$
10. 下列化学位 μ_i 和偏摩尔性质关系式正确的是 ()

A. $\mu_i = \bar{H}_i$ B. $\mu_i = \bar{V}_i$