

科学版习题精解系列

化工热力学

习题精解

陈新志 蔡振云 夏薇 编

1-44



科学出版社

www.sciencep.com

科学版习题精解系列

化工热力学学习题精解

陈新志 蔡振云 夏薇 编

科学出版社

2002

内 容 简 介

本书是《科学版习题精解系列》之一。

本书的例题主要来自于国内外的教材、参考资料。全书共分为7章,每章包括基本内容、重点与难点、精选题和精选题解答4部分。基本内容,阐述基本概念、基本原理和经典公式;重点与难点,力求突出重要知识点;精选题与精选题解答,集萃习题以培养学生演算习题、解决问题的能力。此外,本书还附综合习题及解答4套。

本书可作为化学工程与工艺及相关专业本科生的教学参考用书,特别是对报考研究生大有裨益,也可供化学、化工专业的教师、研究生和相关工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

化工热力学习题精解/陈新志,蔡振云,夏薇编. —北京:科学出版社,2002
(科学版习题精解系列)

ISBN 7-03-009538-3

I. 化… II. ①陈…②蔡…③夏… III. 化工-热力学-高等学校-解题
IV. TQ013.1-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 010136 号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新蕾印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2002年7月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2002年7月第一次印刷 印张:13 1/4

印数:1—4 000 字数:247 000

定价:20.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈北燕〉)

出版前言

演练习题是学习中的重要环节,是课堂和课本所学知识的初步应用和实践,通过演算和思考,不仅能考察对知识理解和运用的程度,巩固书本知识,而且能培养科学的思维和解题能力。我社在充分调查研究的基础上,组织出版了《科学版习题精解系列》(化工类)。

化工类专业的专业基础课主要包括化工原理、化工热力学和化学反应工程等。许多学生反映在学习专业课程时,未能及时消化所学内容。教师也反映不可能将更多精力投入到学生的课外习题指导中去。对专业基础课的掌握扎实与否直接影响到今后实际工作的能力。本套丛书因此应运而生,目的在于在所学课本之外,能够起到真正的辅导教师的作用。

从教与学的角度看,理论需要联系实际,所学即为所用,通过习题检验课堂上的学习效果是一条通途之道。演练习题作为一个桥梁,起到了衔接课本知识和实际运用的作用。学的人常通过对习题的解答而对课本的基本概念、基本原理有更深刻的认识和记忆,或起到温故而知新之用,或起到使人茅塞顿开之用。教的人虽有倾尽所学以告之的想法,也会因课时所限不能有更多时间辅导学生,故选择一本优秀的参考资料既可以辅助教学,又可以减轻教学负担,同时还可以开拓学生的视野。

本套丛书在内容编排上主要包括4部分:基本内容、重点与难点、精选题和精选题解答。基本内容,阐述基本概念、基本原理和经典公式;重点与难点,力求突出重要知识点;精选题和精选题解答,集萃习题以培养学生演算习题、解决问题的能力。

本套丛书的许多资料从未在正式出版物中出版,很多习题是长期活跃在教学第一线,从事教学工作的优秀教师不断累积、不断创新的结晶,第一次从讲义转化为正式出版物。丛书的内容体系主要延承浙江大学、天津大学等校化工原理、化工热力学和化学反应工程主讲教材的体系。在图书内容的选择上,保留经典,精选具有代表性的习题,不片面追求习题的数量,而力求所选习题皆为上品。在丛书的编写过程中,很多中青年教师也充分发挥了思维灵活的特点,借鉴了一些国内外的经典教学参考资料,力求生动而有新意。

参与本套丛书编写的一些教师主编或参编了“面向21世纪课程教材”,他们对教学改革的方向有较为深刻的理解,积累了丰富的教学和实践经验,为编写《科学

版习题精解系列》(化工类)付出了辛勤的劳动。在此,谨对参与本套丛书编写工作的各位教师表示诚挚的感谢!

最后,希望本套丛书的出版,能够对化工及相关专业的学生专业课程的学习、对日趋激烈的研究生考试有所帮助,也有助于从事化工行业的技术人员不断提高自身水平,同时,对培养我国优秀的化工类人才做出贡献。

科学出版社化学化工编辑部

2002年3月

符号表

A	摩尔 Helmholtz 函数	Z	压缩因子
B	第二 virial 系数;有效能	z	配位数;总摩尔分数;电荷数;高度
B_{ij}	交叉第二 virial 系数		
C	热容		
F	自由度	γ_i	溶液中组分 i 的活度系数
f	总逸度	λ	相互作用能
\hat{f}_i	混合物中组分 i 的分逸度	μ	化学势
G	摩尔 Gibbs 函数	μ_j	Joule-Thomson 系数
H	摩尔焓;Henry 常数	ν_i	物质 i 计量系数
i	组分指数	ρ	密度
K	平衡常数	φ	逸度系数(带下标时的含意同于 f)
k	相互作用参数;绝热指数	ξ	制冷系数
M	摩尔质量;摩尔性质	ω	偏心因子
M_i	混合物状态下纯组分 i 的性质 ($M = V, U, H, S, A, G, f, C_p, C_v$ 等)	Λ	活度系数模型相互作用参数
N	混合物的组分数	Φ	Poynting 因子
NP	数据点数	Δ	性质变化
n	物质的量		上标
P	相数	0	初值
p	理想气体的分压	∞	无限稀释
Q	热量;相互作用参数	az	共沸点
R	摩尔气体常量	E	超额性质;固液共熔点
S	摩尔熵;面积	fus	熔化过程
T	温度	g	气相
U	摩尔热力学能	ig	理想气体状态
u	线速度	is	理想溶液
V	摩尔体积	l	液相
W	功	s	饱和状态;固相
x	液相摩尔分数;干度	sub	升华过程
y	气(汽)相摩尔分数	v	气(汽)相
		vap	气(汽)化过程

(0) 简单流体

下标

b 沸点

B Boyle 温度

c 临界性质

i 组分 i 的性质

id 理想

 ij ij 之间的相互作用

L 损失

m 熔点

N 净值

 p 等压

r 对比性质

rev 可逆

s 轴功

T 等温

t 总性质

V 等容

 $\{n\}$ 所有组分的物质的量保持不变 $\{n\}_{\neq i}$ 除 i 之外的组分的物质的量保持不变 (n) 第 n 次迭代计算 x 所有组分的摩尔分数保持不变

0 环境状态(基态)

顶标

- 偏摩尔性质

 \wedge 混合物中组分 i 的逸度(或逸度系数)、活度

目 录

第1章 绪言	1
基本内容	1
1.1 化工热力学的目的和任务	1
1.2 化工热力学与物理化学的关系	1
1.3 热力学性质的普遍化关系式	1
1.4 经典热力学的局限性	2
1.5 化工热力学的主要内容	2
1.6 封闭系统与敞开系统	2
1.7 热力学性质计算的一般方法	2
重点与难点	3
精选题	3
精选题解答	5
第2章 流体的 p - V - T 关系	9
基本内容	9
2.1 引言	9
2.2 p - V - T 相图	9
2.3 状态方程(EOS)	11
2.4 立方型状态方程	11
2.5 高次型状态方程	13
2.6 对应态原理(CSP)	14
2.7 饱和热力学性质	14
2.8 混合法则	15
2.9 状态方程体积根的求解	16
重点与难点	16
精选题	17
精选题解答	20
第3章 均相封闭系统	27
基本内容	27
3.1 引言	27

3.2	热力学基本关系式	27
3.3	Maxwell 关系式及微分关系式	28
3.4	偏离函数及其应用	28
3.5	T, p 为自变量的偏离函数	29
3.6	T, V 为独立变量的偏离函数	30
3.7	逸度和逸度系数	30
3.8	Joule-Thomson 系数	31
3.9	均相热力学性质计算	33
3.10	纯物质的饱和热力学性质计算	33
3.11	热力学性质图	36
	重点与难点	36
	精选题	37
	精选题解答	42
第 4 章	非均相系统	56
	基本内容	56
4.1	引言	56
4.2	均相敞开系统的热力学基本关系	56
4.3	非均相系统的相平衡准则	57
4.4	偏摩尔性质	57
4.5	Gibbs-Duhem 方程	57
4.6	混合过程性质变化	58
4.7	混合物中的组分逸度和组分逸度系数	58
4.8	混合物中组分逸度的性质	59
4.9	组分逸度系数的计算	59
4.10	理想溶液和理想稀溶液	60
4.11	活度系数定义及其归一化	61
4.12	超额性质	62
4.13	活度系数模型	63
	重点与难点	65
	精选题	66
	精选题解答	71
第 5 章	混合物系统相平衡	86
	基本内容	86
5.1	引言	86

5.2	二元混合物的气-液相图	86
5.3	气液平衡准则	88
5.4	气液平衡计算类型	89
5.5	EOS 法计算混合物的气液平衡	90
5.6	EOS + γ 法计算混合物的气液平衡	91
5.7	低压气体在液体中的溶解度	91
5.8	活度系数模型参数的估算	92
5.9	气液平衡数据的一致性检验	93
5.10	其他类型的相平衡计算	94
	重点与难点	96
	精选题	96
	精选题解答	103
第 6 章	流动系统的热力学原理及应用	116
	基本内容	116
6.1	闭系非流动系统热力学第一定律	116
6.2	稳定流动系统热力学关系式	116
6.3	熵及熵平衡	116
6.4	理想功、损失功和有效能	118
6.5	气体的膨胀和压缩	118
6.6	动力循环	119
6.7	制冷循环和气体的液化	120
	重点与难点	121
	精选题	121
	精选题解答	125
第 7 章	化学平衡	142
	基本内容	142
7.1	化学反应系统计量关系	142
7.2	化学平衡条件和化学平衡常数	142
7.3	平衡常数与温度的关系	143
	重点与难点	143
	精选题	144
	精选题解答	147
	综合练习(一)	155
	综合练习(一)解答	156

综合练习(二)·····	163
综合练习(二)解答·····	164
综合练习(三)·····	170
综合练习(三)解答·····	171
综合练习(四)·····	178
综合练习(四)解答·····	179
参考文献·····	184
附录·····	185
附录 1 正常沸点、临界参数和偏心因子·····	185
附录 2 Antoine 方程及常数·····	186
附录 3 修正的 Rackett 方程及常数·····	187
附录 4 理想气体热容方程及常数·····	188
附录 5 三参数对应态普遍化压缩因子表·····	189
附录 6 水的性质表·····	193
附录 7 热力学性质图·····	199

第1章 绪 言

基本内容

1.1 化工热力学的目的和任务

化工过程中离不开化工物性,化工物性源于实验测定。但化学物质的数目繁多,由此组成的混合物更是数不胜数。可见物性的测定需要花费大量的人力、物力和财力,而且测定的实验数据不一定就是实际过程中所需要的,所以通过一定的理论方法,从容易测量的性质推测难测量的性质、从有限的实验数据获得更系统的物性的信息具有重要的理论和实际意义。

化工热力学就是运用经典热力学的原理,结合反映系统特征的模型,解决工业过程(特别是化工过程)中热力学性质的计算和预测、相平衡和化学平衡计算、能量的有效利用等实际问题。

1.2 化工热力学与物理化学的关系

化工热力学与物理化学关系密切,物理化学的热力学部分已经介绍了经典热力学的基本原理和理想系统(如理想气体和理想溶液等)的模型,化工热力学将在此基础上,将重点转移到更接近实际的系统。

1.3 热力学性质的普遍化关系式

理论和实验均表明,物质的均相热力学性质总是可以表示为组成和另外任意两个强度性质的函数,如

$$M = M(T, p, \{x\}) \quad (1-1)$$

若给定了 T, p 和组成,系统的状态就确定下来了,其他所有的热力学性质也就随之而确定下来。我们把确定系统状态强度性质的最小数目称为自由度,用于确定系统状态的强度性质称为独立变量,其他需要求解的强度性质称为从属变量。

采用经典热力学原理就可以得到如式(1-1)的热力学性质之间的普遍化关系式。它是热力学性质计算的基础,但是要真正用于具体系统性质的计算还必须引入反映系统特征的模型。

1.4 经典热力学的局限性

经典热力学原理本身不能独立地解决实际问题,而需要与表达系统特征的模型相结合。系统特征的本质是分子间的相互作用,属于统计力学的范畴,是经典热力学所不能解决的,这是经典热力学的局限之一,也是化工热力学解决实际问题的特色之一。

1.5 化工热力学的主要内容

经典热力学原理,必须结合反映系统特征的模型,才能应用于解决化工过程的实际问题。我们称“原理-模型-应用”为化工热力学内容的“三要素”。“三要素”应该是化工热力学教材内容的基本组成部分。原理是基础,应用是目的,模型是应用中不可缺少的工具。

1.6 封闭系统与敞开系统

封闭系统是化工热力学中最使人感兴趣的系统之一,它又可以分为均相封闭系统和非均相封闭系统。

均相封闭系统中只有一个相,且与环境之间没有物质传递,其特征是组成不变和单个相,它代表了实际中的纯物质系统或均相定组成混合物系统,所以,计算纯物质或均相定组成混合物性质的基础是均相封闭系统的热力学原理。

非均相封闭系统则与实际中的相平衡系统相对应。非均相封闭系统含有多个相,在没有达到平衡状态之前,其中的任何一个相都可以看作为均相敞开系统,因为各相之间必定存在着物质和能量的传递。若在环境条件稳定的情况下,物质和能量的传递将会趋于动态平衡,一旦当系统达到平衡状态时,各敞开系统之间通过边界传递物质和能量的净值为零,各相的组成、温度、压力不再发生变化,此时系统中任何一个均相敞开系统都可以视为均相封闭系统(见图 1-1)。正确理解这种关系,对于掌握非均相系统的热力学性质计算是十分重要的,也能使不同热力学性质的计算与其所依据的热力学原理一一对应起来。

1.7 热力学性质计算的一般方法

- (1) 基于相律分析系统的独立变量和从属变量;
- (2) 由经典热力学原理得到普遍化关系式,特别是将热力学性质与容易测量的 p 、 V 、 T 及组成性质和理想气体定压热容 C_p^0 联系起来;
- (3) 引入表达系统特性的模型,如状态方程或活度系数;
- (4) 数学求解。

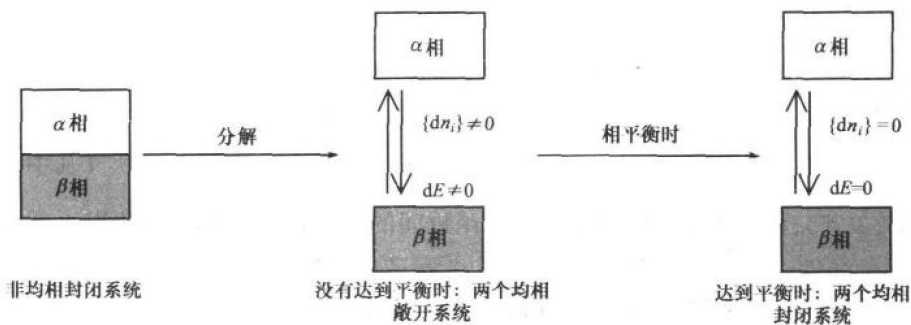


图 1-1 不同系统之间的关系

重点与难点

- (1) 明确化工热力学的主要任务是应用经典热力学原理,推算物质的平衡性质,从而解决工程实际问题,所以物性计算是化工热力学的主要任务。
- (2) 理解表达均相封闭系统(纯物质和定组成混合物)强度性质的表达式和独立变量。
- (3) 物性计算除了依据经典热力学原理之外,还必须依靠表达系统特征的模型(有时也可以用强度性质的数据)。在化工热力学中采用最广泛的模型有两类,即流体的 p - V - T 状态方程和表达混合物非理想性的活度系数模型。
- (4) 热力学性质计算与系统有关。读者必须明确不同系统的热力学性质计算与其热力学原理的对应关系,这一点对于理解本课程的框架结构十分重要。
- (5) 掌握热力学性质计算的一般方法。

精选题

一、是非题

1. 孤立系统的热力学能和熵都是一定值。
2. 封闭系统的体积为一常数。
3. 理想气体的焓和热容仅是温度的函数。
4. 理想气体的熵和 Gibbs 函数仅是温度的函数。
5. 要确定物质在单相区的状态需要指定两个强度性质,但是状态方程 $p = p(T, V)$ 的自变量中只有一个强度性质,所以,这与相律有矛盾。
6. 封闭系统的 1mol 气体进行了某一过程,其体积总是变化着的,但是初态和终态

的体积相等,初态和终态的温度分别为 T_1 和 T_2 ,则该过程的 $\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_{V,d}dT$;同样,对于初、终态压力相等的过程有 $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,d}dT$ 。

7. 描述封闭系统中理想气体绝热可逆途径的方程是 $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}$ (其中 $\gamma = C_p^g/C_v^g$),而一位学生认为这是状态函数间的关系,与途径无关,所以不需要可逆的条件。
8. 自变量与独立变量是一致的,从属变量与函数是一致的。
9. 自变量与独立变量是不可能相同的。

二、填空题

1. 单相区的纯物质和定组成混合物的自由度数目分别是_____和_____。
2. 封闭系统中,温度为 T 的 1mol 理想气体从 (p_i, V_i) 等温可逆地膨胀到 (p_f, V_f) ,则所做的功为_____ (以 V 表示)或_____ (以 p 表示)。
3. 封闭系统中的 1mol 理想气体(已知 C_p^g),按下列途径由 T_1, p_1 和 V_1 可逆地变化至 p_2 ,则(1) 等容过程的 $W =$ _____, $Q =$ _____, $\Delta U =$ _____, $\Delta H =$ _____。(2) 等温过程的 $W =$ _____, $Q =$ _____, $\Delta U =$ _____, $\Delta H =$ _____。(3) 绝热过程的 $W =$ _____, $Q =$ _____, $\Delta U =$ _____, $\Delta H =$ _____。
4. 在常压下 1000cm^3 液体水膨胀 1cm^3 ,所做的功为_____J(因为属于克服恒定外压做功, $W =$ _____);若使水的表面增大 1cm^2 ,我们所要做的功是_____J(水的表面张力是 $72\text{erg}\cdot\text{cm}^{-2}$)。[注:erg(尔格)为非法定单位, $1\text{erg} = 10^{-7}\text{J}$ 。]
5. $1\text{kJ} =$ _____ $\text{J} =$ _____ $\text{cal} =$ _____ $\text{atm}\cdot\text{cm}^3 =$ _____ $\text{bar}\cdot\text{cm}^3 =$ _____ $\text{Pa}\cdot\text{m}^3$ 。[注:cal(卡), atm(标准大气压)和 bar(巴)为非法定单位, $1\text{cal} = 4.1868\text{J}$; $1\text{atm} = 1.01325 \times 10^5\text{Pa}$; $1\text{bar} = 10^5\text{Pa}$ 。]

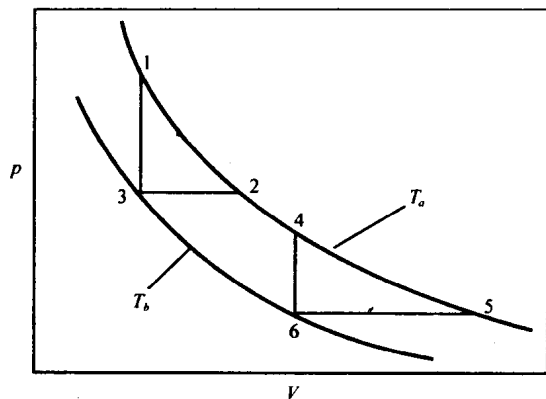
三、计算题

1. 一个绝热刚性容器,总体积为 V_t ,温度为 T ,被一个体积可以忽略的隔板分为 A, B 两室。两室装有不同的理想气体。突然将隔板移走,使容器内的气体自发达到平衡。计算该过程的 $Q, W, \Delta U, \Delta S$ 和最终的 T 和 p 。设初压力是(1) 两室均为 p_0 ; (2) 左室为 p_0 , 右室是真空。

2. 常压下非常纯的水可以过冷至 0°C 以下。一些 -5°C 的水由于受到干扰而开始结晶, 由于结晶过程进行得很快, 可以认为系统是绝热的, 试求凝固分率和过程的熵变化。已知冰的熔化热为 $334.4 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 和水在 $0\sim -5^{\circ}\text{C}$ 之间的热容为 $4.22 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。
3. 对于 C_p^{ig} 为常数的理想气体经过一绝热可逆过程, 状态变化符合下列方程 $\frac{T_2}{T_1} = \left[\frac{p_2}{p_1}\right]^{(\gamma-1)/\gamma}$, 其中 $\gamma = \frac{C_p^{\text{ig}}}{C_v^{\text{ig}}}$, 试问对于 $C_p^{\text{ig}} = a + bT + cT^2$ 的理想气体, 上述关系式又如何? 以上 a, b, c 为常数。
4. 某一服从 $p(V-b) = RT$ 状态方程 (b 是正常数) 的气体, 在从 $1000b$ 等温可逆膨胀至 $2000b$, 所做的功应是理想气体经过相同过程所做功的多少倍?

四、图示题

下图的曲线 T_a 和 T_b 是表示封闭系统的 1mol 理想气体的两条等温线, 56 和 23 是两等压线, 而 64 和 31 是两等容线, 证明对于两个循环 1231 和 4564, W 是相同的, 而且 Q 也是相同的。



精选题解答

一、是非题

1. 错。 $\Delta U=0, \Delta H=0$, 但 $\Delta S, \Delta G$ 和 ΔA 不一定等于 0。例如, 一体积等于 $2V$ 的绝热刚性容器, 被一理想的隔板一分为二, 左侧状态是 T, p 的理想气体, 右侧是温度为 T 的真空。当隔板抽去后, 由于 $Q = W = 0, \Delta U = 0, \Delta T = 0, \Delta H = 0$, 故系统将在 $T, 2V, 0.5p$ 状态下达到平衡, $\Delta S = -R \ln(0.5p/p) = R \ln 2$,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT\ln 2, \Delta A = \Delta U - T\Delta S = -RT\ln 2。$$

2. 错。

3. 对。 $C_p^{\text{ig}} = f(T), \left(\frac{\partial H^{\text{ig}}}{\partial T}\right)_p = C_p^{\text{ig}}, \left(\frac{\partial H^{\text{ig}}}{\partial p}\right)_T = 0。$

4. 错。还与压力或摩尔体积有关, 如 $\left(\frac{\partial S^{\text{ig}}}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V^{\text{ig}}}{\partial T}\right)_p = -\frac{R}{p} \neq 0。$

5. 错。 V 是摩尔体积, 也是强度性质。

6. 对。状态函数的变化仅决定于初、终态, 而与途径无关。

7. 错。

8. 错。有时可能不一致。例如, 若已知 T, p 计算 V , 且所用的状态方程为 $p = p(T, V)$, 则自变量为 T 和 V , 而独立变量则是 T 和 p 。

9. 错。有时可以一致。例如, 若已知 T, V 计算 p , 且所用的状态方程为 $p = p(T, V)$, 则自变量和独立变量都是 T 和 p 。

二、填空题

1. 2; 2。

2. $W_{\text{rev}} = RT\ln(V_i/V_f); W_{\text{rev}} = RT\ln(p_f/p_i)。$

3. (1) 0; $(C_p^{\text{ig}} - R) \left[\frac{p_2}{p_1} - 1 \right] T_1; (C_p^{\text{ig}} - R) \left[\frac{p_2}{p_1} - 1 \right] T_1; C_p^{\text{ig}} \left[\frac{p_2}{p_1} - 1 \right] T_1。$

(2) $-RT\ln \frac{p_1}{p_2}; RT\ln \frac{p_1}{p_2}; 0; 0。$

(3) $-\frac{(C_p^{\text{ig}} - R)p_1 V_1}{R} \left[\left[\frac{p_2}{p_1} \right]^{C_p^{\text{ig}}} - 1 \right]; 0; \frac{(C_p^{\text{ig}} - R)p_1 V_1}{R} \left[\left[\frac{p_2}{p_1} \right]^{C_p^{\text{ig}}} - 1 \right];$

$C_p^{\text{ig}} \left[\left[\frac{p_2}{p_1} \right]^{C_p^{\text{ig}}} - 1 \right] T_1。$

4. 0.101325; $p\Delta V; 7.2 \times 10^{-6}。$

5. 1000; 238.10; 9869.2; 10000; 1000。

三、计算题

1. 解 (1) $Q=0, W=0, \Delta U=0; T, p$ 不变; 所以

$$\Delta S = 0$$

(2) $Q=0, W=0, \Delta U=0; T$ 不变, 下降一半, 即 $p=0.5p_0$, 所以