

等 別：高考二級  
 類 科：化學工程  
 科 目：高等化工熱力學  
 考試時間：2小時

座號：\_\_\_\_\_

※注意：(一)可以使用電子計算器。

(二)不必抄題，作答時請將試題題號及答案依照順序寫在試卷上，於本試題上作答者，不予計分。

(三)請以黑色鋼筆或原子筆在申論試卷上作答。

提示：

●  $R$  為通用氣體常數  $= 8.314 \frac{J}{mol \cdot K}$

● 活性係數與單位莫耳過剩混合吉伯氏自由能的關係  $RT \ln \gamma_i = \left( \frac{\partial n_T \underline{G}^{ex}}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j, j \neq i}$ 、 $n_T$  為總莫耳數

● 吉伯氏自由能對溫度微分與焓的關係  $\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{T} \right) = -\frac{H}{T^2}$

一、(一)如果壓力為 1 MPa 溫度為 573 K 蒸汽通過一絕熱之節流閥膨脹至 0.1MPa，請問此一過程為等焓，還是等熵？(5分)

(二)如果壓力為 1 MPa 溫度為 573 K 蒸汽通過一絕熱可逆之渦輪機膨脹至 0.1MPa，請問此一過程為等焓，還是等熵？(5分)

(三)有一電廠，使用天然氣發電，天然氣燃燒溫度為 1400 K，假設冷卻水的溫度為 300K；請問此一電廠的理論最高效率為多少？一個實際過程的效率可以超過理論最高效率之 50%，即為優良過程，該電廠每單位燃燒熱可以產生 0.40 單位的電，是否可以被評為優良？(5分)

(四)天然氣(可以假設為甲烷，分子量為 16)的熱值約為 50 MJ/kg，承第(三)題，請問電廠每產生 1 kWh 的電，二氧化碳(分子量為 44)排放量為多少 kg？(5分)

二、純流體的焦耳-湯姆遜係數定義為  $\mu \equiv (\partial T / \partial P)_H$ ；即在焓(H)固定條件下溫度(T)對壓力(P)的變化。流體之反轉溫度為  $\mu = 0$  的溫度。純流體 H 對 T 及 P 的變化為可以寫成  $dH = C_p dT + [V - (\partial V / \partial P)_T] dP$ 、V 為流體體積、 $C_p$  為流體在定壓下熱容。今有一流體，其狀態方程為  $PV = nRT + nBP$ 、n 為莫耳數、B 稱為第二均功係數；B=0 的溫度稱為玻爾溫度；B 的數據可用下列方程表示：  
 $B[\text{cm}^3/\text{mol}] = 41.204 - 10400/T - 972228/T^2$ 。求該流體：

(一)玻爾溫度。(8分)

(二)反轉溫度。(12分)

三、有一雙成分系統，其單位莫耳過剩混合吉伯氏自由能可用下列公式表示：

$\underline{G}_{\text{mix}}^{ex} / (RT) = -10x_1x_2$ 。請計算：

(一)  $x_1 = 0.5$  時，成分 1 之活性係數( $\gamma_1$ )。(4分)

(二)  $x_1 = 0.5$  時，成分 2 之活性係數( $\gamma_2$ )。(4分)

(三)  $x_1 \rightarrow 0$  時，成分 1 之活性係數。(4分)

(四)  $x_1 \rightarrow 0$  時，成分 2 之活性係數。(4分)

(五)請問此一雙成分系統之飽和蒸汽壓會高於或是低於拉烏爾定律的預測值？(2分)

(六)請問此一雙成分系統之泡點會高於或是低於拉烏爾定律的預測值？(2分)

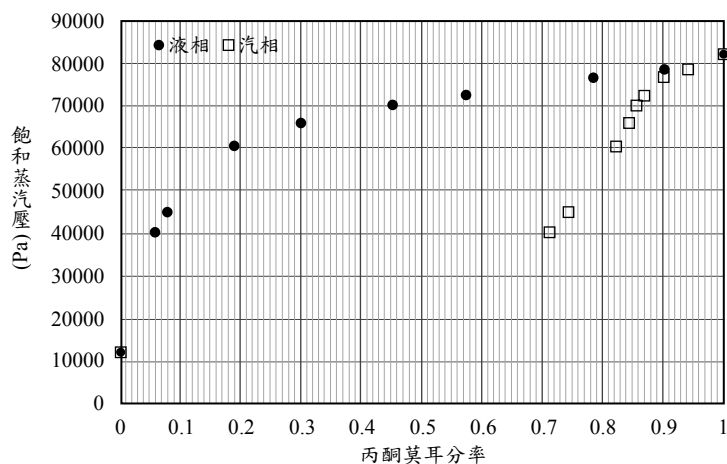
(請接背面)

等 別：高考二級  
類 科：化學工程  
科 目：高等化工熱力學

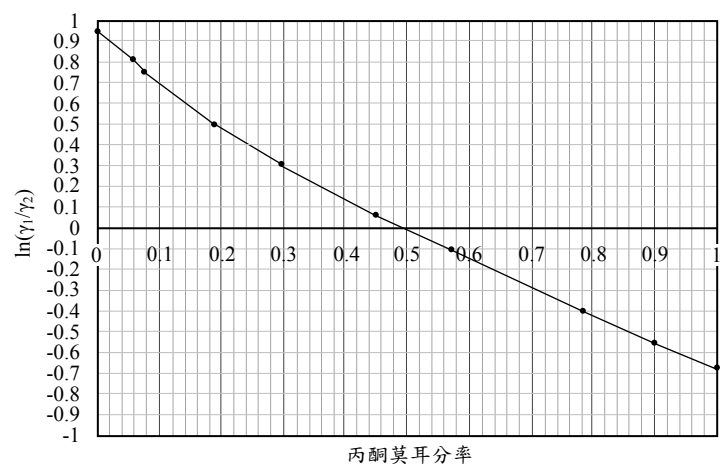
四、圖一為丙酮與水在 293.14 K 下之飽和蒸汽壓(P)與平衡汽相(y)液相(x)成分數據。請問：(每小題 4 分，共 20 分)

- (一)丙酮在此一溫度的飽和蒸汽壓是多少？
- (二)水在此一溫度的飽和蒸汽壓是多少？
- (三)液相丙酮莫耳分率為 0.45 時，丙酮的活性係數是多少？
- (四)液相丙酮莫耳分率為 0.45 時，水的活性係數是多少？
- (五)圖二為  $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$  對丙酮莫耳分率作圖，此組數據是否符合熱力學一致性？

一致性條件為  $\int_0^1 \ln(\gamma_1/\gamma_2) dx_1 = 0$ 。



圖一



圖二

五、甲烷、二氧化碳、一氧化碳及氫的熱力學數據如下表。 $\Delta G_f^*$  為標準莫耳生成吉伯氏自由能、 $\Delta H_f^*$  為標準莫耳生成焓、上標\*表示標準態 (300 K、1 大氣壓)。乾式重組反應的反應式： $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ 。請計算：(每小題 4 分，共 20 分)

- (一)在 300 K、1 大氣壓下的反應吉伯氏自由能。
- (二)在 300 K 的反應平衡常數。
- (三)在 300 K、1 大氣壓下的反應熱。
- (四)假設反應熱不隨溫度變化，請計算在 1300 K 的反應平衡常數。
- (五)請問在什麼溫度以上反應會是自發？

	$\Delta G_f^*$ kJ/mol	$\Delta H_f^*$ kJ/mol
CH <sub>4</sub>	-50.94	-74.5
CO <sub>2</sub>	-394.37	-393.51
CO	-137.15	-110.53
H <sub>2</sub>	0	0