

109年專門職業及技術人員高等考試建築師、32類科技師
(含第二次食品技師)、大地工程技師考試分階段考試
(第二階段考試)暨普通考試不動產經紀人、記帳士考試、
109年第二次專門職業及技術人員特種考試驗光人員考試試題

等 別：高等考試
類 科：化學工程技師
科 目：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)本科目除專門名詞或數理公式外，應使用本國文字作答。

註：通用氣體常數值為 $R = 8.314 \text{ J / (K} \cdot \text{mol)}$

一、一莫爾理想氣體原處於 300 K 及 0.1 MPa，現在恆壓下利用可逆過程加熱至 400 K，然後在恆溫下利用可逆過程壓縮回原來體積，請問這兩步過程的每一步的內能變化 (change in internal energy, ΔU)、焓變化 (change in enthalpy, ΔH)、熵變化 (change in entropy, ΔS) 所需熱 (δQ) 及功 (δW) 為何？如果第二步為不可逆，而且由於不可逆額外產生的熵 ΔS_{gen} 為 1 J/K，請計算內能變化、焓變化、熵變化所需熱 (δQ) 及功 (δW) 的數值。該理想氣體的定壓比熱 (constant pressure heat capacity) 為 $C_p = 30 \text{ J / (K} \cdot \text{mol)}$ 。(25 分)

二、根據熱力學純物質的焓變化公式為 $dH = C_p dT + [V - T(\partial V / \partial T)_P] dP$ ， C_p 為定壓比熱，請推導符合一下狀態方程的流體 $PV / (RT) = 1 + B(T)P / (RT)$ ， $B(T)$ 為第二維里係數。現假設第二維里係數與溫度無關 $B(T) = B$ ，請求該流體焦耳-湯姆遜係數 $\mu = (\partial T / \partial P)_H$ (Joule-Thomson coefficient) 與第二維里係數 B 及 C_p 的關係。如果雙成分液體混合物的過剩吉伯氏自由能為 $G^{ex} / (RT) = 4x_1x_2$ ，過剩吉伯氏自由能與成分活性係數的關係為 $\left(\partial [nG^{ex} / (RT)] / \partial n_i \right)_{T,P,n_j,j \neq i} = \ln \gamma_i$ ，請問 $x_1 = 0$ 、0.5、1 時，成分 2 的活性係數 γ_2 為何？(25 分)

- 三、汞在一大氣壓 101.325 kPa 的沸點為 357°C ，其蒸發潛熱為 59.2 kJ/mol ，請估算汞在沸點為 100°C 時壓力為何？有二元系統 $A+B$ ，在 B 的濃度為 $0 \leq x_B \leq 0.05$ ， B 遵循亨利定律 (Henry's Law)， A 遵循拉烏爾定律 (Raoult's Law)，在某一溫度，液體中 B 的濃度 $x_B = 0.025$ ，測得泡點壓力為 1035 mmHg ，飽和汽體中 B 的濃度為 $y_B = 0.058$ ，請估算液體中 B 的濃度 $x_B = 0.04$ 時的泡點壓力及飽和汽體中 B 的濃度 y_B 。(25 分)
- 四、今有氣相反應 $A(g) + B(g) \leftrightarrow C(g)$ ，在 1 atm 、 100°C 測得平衡濃度為 $y_A = 0.172$ ， $y_B = y_C = 0.414$ ，在 1 atm 、 200°C 測得平衡濃度為 $y_A = 0.642$ ， $y_B = y_C = 0.179$ 。請估算反應在 100°C 的平衡常數、在 200°C 的平衡常數、在 100°C 到 200°C 範圍的反應熱、在 150°C 的平衡常數以及使用等莫爾 $A(g) + B(g)$ 作為原料時在 150°C 、 10 atm 的平衡轉化率。(25 分)