

等 別：二級考試
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)附熱力學基礎方程式資料於背面。

一、液態水的恆溫壓縮係數 (K)，可表示如下式：

$$K = \frac{C}{V(b+P)}$$

C 和 b 是溫度的函數，如果 1 克的水在 60°C 恆溫，以可逆的壓縮從 1 到 300 bar，請計算需要多少功，並以焦耳 ($10\text{ cm}^3\text{-bar} = 1\text{ Joule}$) 表示。(20 分) 在 60°C 時， $b = 2700\text{ bar}$ 及 $C = 0.125\text{ cm}^3/\text{g}$ 。

二、(一)理想氣體在固定壓力熱容量 $C_p = (7/2)R$ ，請決定當下面狀態改變過程時，其熵的變化量：(4 分)初始： $P_1 = 1\text{ bar}$ ， $T_1 = 280\text{ K}$ ；最終： $P_2 = 0.8\text{ bar}$ ， $T_2 = 450\text{ K}$ (二)5 公斤的鑄鐵 ($C_p = 0.46\text{ J / kg}\cdot\text{K}^{-1}$) 在 80°C 時，擲進 22°C 的日月潭。計算下列(系統、環境、宇宙)的熵變化量 (J/K)：

1. 鑄鐵；(5 分) 2. 日月潭；(4 分) 3. 宇宙。(4 分)

(三)在 0°C 時，計算液態氮從飽和壓力 381 kPa 到 1000 kPa 的壓縮程序中焓和熵的變化量。(8 分) 飽和液態氮 $V = 1.55 \times 10^{-3}\text{ m}^3/\text{kg}$ ； $\beta = 2.095 \times 10^{-3}\text{ K}^{-1}$ 。三、請以一個維里係數關聯法 (virial coefficient correlation method) 估算壓縮係數 (Z) 值，計算乙醇在 400°C 和 5000 kPa 時的莫爾體積 (cm^3/mol)。(15 分)乙醇數據：偏離因子 (Accentric factor)， $\omega = 0.645$ 臨界溫度， $T_c = 513.9$ ；臨界壓力， $P_c = 61.48\text{ bar}$ 四、氮氣 ($\text{MW} = 28.014\text{ g/mol}$) 以 3 公斤/秒的流速，與氫氣 ($\text{MW} = 2.016\text{ g/mol}$) 以 0.8 公斤/秒的流速，在穩流過程中互相絕熱混合。如果氣體是理想的，請計算混合程序之熵增加的速率，單位是 $\text{J}/(\text{s}\cdot\text{K})$ 。(10 分)五、(一)在 55°C 時，氯仿(1)/乙醇(2)系統的過量吉布斯自由能，可表示為馬古萊斯方程式如下：

$$\frac{G^E}{RT} = (1.4x_1 + 0.6x_2)x_1x_2$$

請推導成分 1 及成分 2 的活性係數 (γ_1, γ_2) 的關係式。(20 分)(二)在 55°C 時，氯仿和乙醇的蒸汽壓分別為： $P_1^{\text{sat}} = 82.37\text{ kPa}$ ； $P_2^{\text{sat}} = 37.31\text{ kPa}$ 。假設修正的拉午耳定律 (modified Raoult's law) 可以適用於分壓與總壓的關係，請計算在 55°C 時，液相摩爾分數 ($x_1 = 0.3$) 的泡點壓力 (bubble pressure)。(10 分)

(請接背面)

等 別：二級考試

類 科：化學工程

科 目：高等化工熱力學

熱力學基礎方程式資料如下：

體積膨脹係數

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$(1 - \beta T) = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T$$

恆溫壓縮係數

$$K = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

熱力學第一定律

$$\Delta U + \Delta Ek + \Delta Ep = Q + W$$

焓

$$H = U + PV$$

$$W = -P\Delta V$$

熵

$$\Delta S_{\text{system}} = \int C_v \frac{\partial T}{T}$$

$$\Delta S_{\text{surrounding}} = \frac{-Q_{\text{system}}}{T_{\text{surrounding}}}$$

$$\Delta S_{\text{universe}} = \Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{surrounding}}$$

理想氣體的熵

$$\Delta S = C_p^{ig} \ln \frac{T}{T^0} - R \ln \frac{P}{P^0}$$

恆容過程

$$\Delta U = Q = \int C_v dT$$

恆壓過程

$$\Delta H = Q = \int C_p dT$$

恆溫過程

$$Q = -W = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

可逆絕熱過程

$$\gamma = 1 + \frac{R}{C_v}$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

$$W = \frac{RT_2 - RT_1}{\gamma - 1} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$$

立方狀態方程式-凡德瓦爾方程式

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

$$a = \frac{27R^2 T_c^2}{64P_c}, b = \frac{RT_c}{8P_c}$$

立方狀態方程式- Redlich/ Kwong equation

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{1/2}V(V+b)}$$

$$a = \frac{0.42748R^2 T_c^{2.5}}{P_c}, b = \frac{0.08664RT_c}{P_c}$$

適用於氣體之廣義關聯 - 維里係數關聯法

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} = 1 + \left(\frac{BP_c}{RT_c} \right) \frac{P_r}{T_r}$$

$$\left(\frac{BP_c}{RT_c} \right) = B^0 + \omega B^1$$

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}}$$

$$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}}$$

基本性質關係

$$dU = TdS - PdV$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$dA = -PdV - SdT$$

$$dG = VdP - SdT$$

$$dH = C_p dT + V(1 - \beta T) dP$$

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - \beta V dP$$

吉布斯自由能

$$G = H - TS$$

亥姆霍茲自由能

$$A = U - TS$$

剩餘性質

$$M^R = M - M^{ig}$$

$$H^{ig} = H_0^{ig} + \int_{T_0}^T C_p^{ig} dT$$

$$S^{ig} = S_0^{ig} + \int_{T_0}^T C_p^{ig} \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P}{P_0}$$

兩相系統

$$M(1 - x^v)M^l + x^v M^v$$

混合熵變化量 (理想氣體)

$$S^{ig} - \sum_i x_i S_i^{ig} = R \sum_i x_i \ln \frac{1}{x_i}$$

混合焓變化量 (理想氣體)

$$H^{ig} - \sum_i x_i H_i^{ig} = 0$$

馬古萊斯方程式

$$\frac{G^E}{RT} = (A_{21}x_1 + A_{12}x_2)x_1x_2$$

$$P = x_1 \gamma_1 P_1^{sat} + x_2 \gamma_2 P_2^{sat}$$

$$y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{x_1 \gamma_1 P_1^{sat} + x_2 \gamma_2 P_2^{sat}}$$

化學反應平衡

$$y_i = \frac{n_{i0} + \sum_j \nu_{i,j} \epsilon_j}{n_0 + \sum_j \nu_j \epsilon_j}$$

$$\prod_i (\hat{a})^{\nu_i} = \exp \frac{-\sum_i \nu_i G_i^0}{RT} = K$$

$$-RT \ln K = \sum_i \nu_i G_i^0 = \Delta G^0$$

通用常數：

$$K = ^\circ\text{C} + 273.15$$

$$R = 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$J = \text{kPa} \cdot \text{m}^3$$