

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。

(四)本科目得以本國文字或英文作答。

一、繪出純物質的「壓力-溫度 (Pressure-temperature) 圖」、「壓力-焓 (Pressure-enthalpy) 圖」與「焓-熵 (Enthalpy-entropy) 圖」，並於圖上標示出氣體、液體與固體的相區，以及三相點 (Triple-point) 或三相線 (Triple-point line)。(20 分)

二、蒸汽機 (Steam engine) 的發展是熱力學知識發展的重要契機，卡諾循環 (Carnot cycle) 是描述蒸汽機的重要模型。有一個卡諾引擎 (Carnot engine) 經過一個卡諾循環，在高溫 (T_H) 與低溫 (T_C) 區間操作。在高溫區吸熱 $|Q_H|$ ，在低溫區放熱 $|Q_C|$ 。

(一)何謂卡諾引擎？此卡諾引擎的效率為何？(8 分)

(二)請說明卡諾循環，並請將之畫於 P - V (壓力-體積) 圖及 T - S (溫度-熵) 圖之上。(12 分)

三、溶液熱力學 (Solution thermodynamics) 是討論混合物 (Mixture) 非常重要的熱力學基礎。

(一)請以數學式敘述部分莫耳性質 (Partial molar property)，並說明組成 i 在溶液中的逸壓 (Fugacity of species i in solution)， $\hat{f}_i$ ，是否為逸壓 (Fugacity) 的部分莫耳性質？為什麼？(8 分)

(二)可和性 (Summability) 與吉布斯-杜安方程式 (Gibbs-Duhem equation) 是溶液熱力學中的重要關係式。請寫出可和性的數學式與吉布斯-杜安方程式。(12 分)

四、在一大氣壓的條件下，物質 A 的沸點是 77°C ，物質 B 的沸點是 80°C 。
 A - B 二元系統，在一大氣壓的條件下，在 72°C 存在一個共沸點 (Azeotrope)，組成為 40.0at.% B 。

- (一)如果氣體 A 與氣體 B 都是理想氣體，請問 A 與 B 的氣體混合物是不是理想溶液？ A 與 B 的液體混合物是不是理想溶液？為什麼？(8 分)
- (二)繪出此 A - B 二元系統在一大氣壓的溫度-組成 (Temperature-composition) 相圖 (Phase diagram)。並請畫出此 A - B 二元系統，在 75°C 時，氣體與液體的吉布斯自由能-組成圖，並說明此圖與相圖之關係。(12 分)

五、在某個系統中，物質 A 與物質 B ，在溫度 T 與一大氣壓之下，經過如下的化學反應， $A_{(g)} + B_{(g)} \rightarrow C_{(g)} + D_{(g)}$ ，生成物質 C 與物質 D 。在上述條件下，反應吉布斯自由能 (Gibbs free energy of reaction) 為 ΔG ，為負值。在這個系統中，進料為 1 莫耳物質 A 與 1 莫耳物質 B 。

- (一)請繪出整體系統吉布斯自由 (total Gibbs energy, G^t) 與反應進行程度的反應座標 (Reaction coordinate, ε) 的 $(G^t - \varepsilon)$ 關係圖。(8 分)
- (二)請說明 A 與 B 是否會完全反應成 C 與 D ？並請說明原因。(12 分)