

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。

一、如果某純流體的吉布斯自由能 (Gibbs Free Energy,  $G$ ) 以正則狀態方程式 (canonical equation of state) 描述如下：

$$G = \Phi + RT \cdot \ln(P)$$

在上式中， $T$ 、 $P$  分別表示溫度及壓力； $R$  為氣體常數； $\Phi$  為溫度的函數。

(一)請以  $T$ 、 $P$ 、 $V$  (體積)、 $R$ 、 $\Phi$  來表示此流體的定壓比熱 (constant-pressure heat capacity)  $C_P$  及定容比熱 (constant-volume heat capacity)  $C_V$ 。(15 分)

(二)由(一)計算結果，請判斷此流體最符合那一種熱力學行為模式。(5 分)

二、在一雙成分液體系統中，成分 1 及成分 2 的活性係數分別為  $\gamma_1$  及  $\gamma_2$ ，莫耳分率分別為  $x_1$  及  $x_2$ 。請詳細計算  $\int_0^1 \ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) \cdot dx_1$ 。(20 分)

三、在一多成分混合物系統中，某一項莫耳熱力學性質為  $B$ ，成分  $i$  的部分莫耳熱力學性質為  $\bar{B}_i$ ，莫耳分率分別為  $x_i$ 。假設  $B$  可以用系統的溫度  $T$  及壓力  $P$ ，以及各成分的莫耳分率來表示，請計算  $\sum_i x_i \cdot d\bar{B}_i$ ，並以  $T$ 、 $P$ 、 $B$  及  $x_i$  來表示答案。(20 分)

四、如果有一個理想的熱機以一莫耳的理想氣體為工作流體進行下述的循環：

第一步驟：工作流體由狀態 A 以等容加壓到狀態 B。

第二步驟：工作流體由狀態 B 以等溫膨脹到狀態 C。

第三步驟：工作流體由狀態 C 以等容減壓到狀態 D。

第四步驟：工作流體由狀態 D 以等溫壓縮回到狀態 A。

(一)請在壓力  $P$ -體積  $V$  的相圖上，描繪出此熱機循環，並明確的標示狀態 A、B、C、D。(5 分)

(二)請計算此熱機的最佳熱效率  $\eta$ ，並以各狀態的壓力  $P$  或溫度  $T$  來表示。(15 分)

五、如果氯化鋰 (LiCl) 和氯化鉀 (KCl) 的物理性質如下表所示：

	熔點	熔化熱 (enthalpy of fusion)	熔化熵 (entropy of fusion)
氯化鋰 (LiCl)	878 K	19.93 kJ/mol	22.57 J/(mol·K)
氯化鉀 (KCl)	1044 K	26.54 kJ/mol	25.46 J/(mol·K)

此 LiCl-KCl 雙成分系統，在一大氣壓下可以形成共晶系統 (eutectic system)。如果此共晶混合物在熔融態形成理想溶液，而且熔融態的焓可以視為非溫度的函數，請計算此共晶混合物的共晶組成 (eutectic composition) 及共晶溫度 (eutectic temperature)。(20 分)