

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。

- 一、(一)請針對一開放系統 (open system) 列出完整的能量平衡通式 (微分式)，並分別說明式中各項的物理意義，其中功的交互作用 (work interactions)，共包含三種不同的類型，也需分項列出，並逐一說明。(12 分)
- (二)請以熱力學第二定律來解釋如下之現象：排列骨牌需耗費相當多的時間與精力；但骨牌傾倒只在瞬間，且不太費力。(5 分)

二、一密閉且保溫良好之容器盛裝 5 kg 之水，其中的飽和液態水與飽和蒸汽各占一半的容積，今已知容器內的平衡壓力 ( $P$ ) 為 2.0 MPa，請根據飽和蒸汽表的資料計算，並回答如下之問題：

(一)容器的總體積與容器內的溫度各為何？(6 分)

(二)此濕蒸氣單位重量之熱焓 ( $\hat{H}$ ) 值為何？(6 分)

(三)當壓力為 2.0 MPa 的飽和水汽化為飽和蒸汽時，其莫耳熵 (molar entropy,  $\underline{S}$ ) 與莫耳 Gibbs 自由能 ( $\underline{G}$ ) 的變化量各為何？(6 分)

飽和蒸汽表

$P$	$T$	$\hat{V}^L$	$\hat{V}^V$	$\hat{S}^L$	$\hat{S}^V$	$\hat{U}^L$	$\hat{U}^V$
MPa	°C	m <sup>3</sup> /kg	m <sup>3</sup> /kg	kJ/(kg K)	kJ/(kg K)	kJ/kg	kJ/kg
2.0	212.42	0.001177	0.09963	2.4474	6.3409	906.44	2600.3

表中  $T, V, S, U$  分別為溫度、比容、熵、內能；上標 L 與 V 分別代表飽和液相與飽和汽相。水的分子量為 18.015 g/mol。

三、2014/07/31 夜晚的高雄氣爆造成巨大災害，根據相關紀錄還原當日的情況如下：原本正常的丙烯輸送壓力約為 40 kg/cm<sup>2</sup>，在 20：50 時出現管線壓力突降至約 13.5 kg/cm<sup>2</sup> 的異常狀況。業者將輸送管兩端閘門關閉後進行保壓測試，從 21：40~22：10 管線壓力均維持在 13.5 kg/cm<sup>2</sup>，業者就此推斷管線並無洩漏，隨即於 22：15 又開始泵料，最終導致大量丙烷外洩，而釀成大禍。

(一)請以熱力學的知識詳細說明業者誤判管線無洩漏的關鍵因素為何？此事件出現的「魔術數字」13.5 kg/cm<sup>2</sup> 其物理意義為何？(10 分)

(二)對於該丙烯輸送管，正確的保壓測試應該如何做，請詳細說明。(5 分)

(三)如果管線輸送的是甲烷 (天然氣主要成分)，當管線有洩漏，在進行保壓測試時其情況與丙烯有何不同，請詳細說明。(5 分)

物性資料：

丙烯：臨界溫度 = 364.9 K；臨界壓力 = 46 bar；臨界體積 = 181 cm<sup>3</sup>/mol

甲烷：臨界溫度 = 190.4 K；臨界壓力 = 46 bar；臨界體積 = 99.2 cm<sup>3</sup>/mol

(請接背面)

等 別：高等考試  
類 科：化學工程技師  
科 目：化工熱力學

四、有一鋼瓶內盛裝 800 mol 的氮氣，已知鋼瓶內的體積為 0.12 m<sup>3</sup>，壓力為 300 bar，  
假設氮氣的性質可用 van der Waals 狀態方程式計算，試估算：

(一)鋼瓶內氮氣的溫度。(5分)

(二)該氣體之熱膨脹係數  $\alpha$  (coefficient of thermal expansion)。(8分)

參考資料：

van der Waals 狀態方程式

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad \text{式中} \quad a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} \quad b = \frac{RT_c}{8P_c}$$

$$\text{熱膨脹係數的定義} \quad \alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

已知氮氣之  $T_c = 126.2 \text{ K}$ ， $P_c = 33.9 \text{ bar}$ ， $R = 8.31439 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 83.1439 \text{ bar cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。

五、有一瓶 58 度 (體積百分率) 高粱酒，假設酒中只有水與乙醇兩種成分，請依據相  
關物性數據進行以下之計算，計算時請保留五位有效位數。

(一)請先分別計算純水與純乙醇在 25°C 且 1 atm 下的莫耳體積 (molar volume)。  
(5分)

(二)假設 58 度之高粱酒是由純水 (成分 1) 與純乙醇 (成分 2) 以體積比 42:58 調  
製而成，請估算該酒品中乙醇所占有的莫耳分率 ( $x_2$ )。(5分)

(三)由於混合前後體積會有所變化，經由實驗量測得知在 25°C 且 1 atm 下，水與乙醇  
混合後的莫耳過剩體積 ( $V^{ex}$ , molar excess volume) 與組成 ( $x_1$ , 水的莫耳分  
率) 的關係為：

$$\underline{V}^{ex} \left( \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right) = -5.128 + 19.572 x_1 - 32.05 x_1^2 + 17.78 x_1^3$$

上式之適用範圍  $0.6 < x_1 < 0.9$ 。請估算一瓶 0.75 L 的 58 度高粱酒中含有乙醇的重  
量。(10分)

物性資料：

純水與純乙醇在 25°C 且 1 atm 下的密度值分別為 0.99705 g/cm<sup>3</sup> 與 0.78546 g/cm<sup>3</sup>；  
水與乙醇的分子量分別為 18.015 g/mol 與 46.069 g/mol。

六、有一桶內盛有含苯 0.2 wt% 之均相水溶液，該桶內混有空氣，總壓力為 101.325 kPa，  
溫度為 25°C。假設空氣在水溶液中之溶解度可以忽略不計。請以最簡化的汽液平衡  
關係 (Raoult's law) 推算該桶內汽相中苯之濃度。請依下列子題逐一作答：

(一)請由汽液相平衡關係式出發，逐步推導出最簡化的汽液平衡關係式 (Raoult's  
law)，式中須包含系統之溫度 ( $T$ )、壓力 ( $P$ )、汽相組成 ( $y_i$ )、液相組成  
( $x_i$ )。推導過程中也請同時逐步將每一假設列出。(5分)

(二)請估算桶內汽相中苯之莫耳百分率。(7分)

參考資料：

飽和蒸汽壓  $P^S$  與溫度  $T$  之關係式：Antoine 方程式

$$\log_{10} P^S (\text{mmHg}) = A - \frac{B}{T(\text{K}) + C}$$

成分 1 水： $A = 8.10765$ ； $B = 1750.286$ ； $C = -38.150$

成分 2 苯： $A = 6.89272$ ； $B = 1203.531$ ； $C = -53.262$

分子量：苯：78.114 g/mol；水：18.015 g/mol