

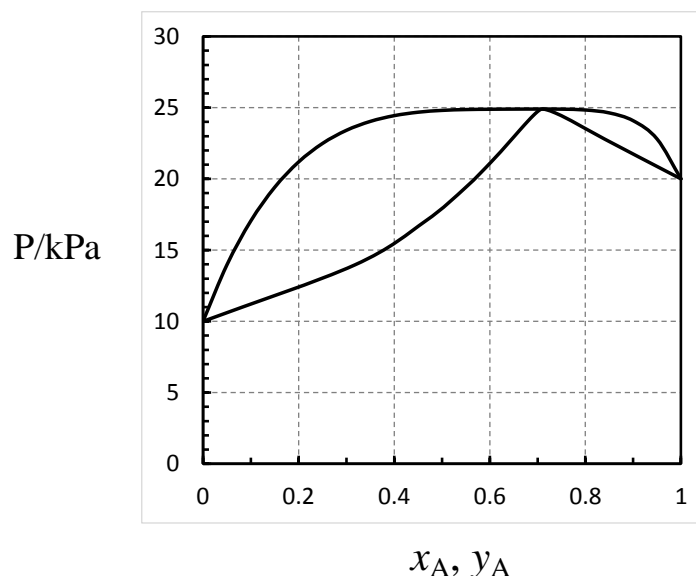
等 別：三等考試
 類 科：化學工程
 科 目：物理化學（包括化工熱力學）
 考試時間：2小時

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、某雙成分混合物（物質 A 與物質 B）在 25°C 下，汽液平衡相圖如右圖所示， x 軸為成分 A 的莫耳分率。 x_A 為 A 成分在液相混合物中的莫耳分率， y_A 為 A 成分在氣相混合物中的莫耳分率。（每小題 5 分，共 30 分）



(一)在 25°C 下，此混合物的共沸組成與共沸壓力各為何？

(二)計算在 25°C 下共沸物各成分的逸度。

(三)計算在 25°C 下，將 1 莫耳液體共沸物分離成純的液體 A 與 B 所需付出之最小功。

(四)將 AB 混合物 ($x_A = 0.4$) 置於 25°C ， 20kPa 下，達平衡時此流體的狀態為何？若有分相，請說明各相組成。

(五)在 25°C 下，將 AB 混合物 ($x_A = 0.2$) 自 1 大氣壓恆溫降壓。請問開始產生氣泡時的壓力與氣泡的組成各為何？

(六)承前小題，計算液相混合物的莫耳過量吉布氏自由能 (molar excess Gibbs free energy)。

二、(一)請說明平衡態與穩定態的異同。(5分)

(二)在恆溫恆壓條件下，一個密閉系統是否達平衡的判斷方法為何？試證明之。(5分)

(三)在恆溫恆壓條件下，若密閉系統內有一化學反應進行，證明達平衡時 $\sum_i \nu_i \bar{G}_i = 0$ ，其中 ν_i 為物質 i 之反應係數， \bar{G}_i 為部分莫耳吉布氏自由能 (partial molar Gibbs free energy)。(5分)

三、某一反應 $A + B \rightarrow C$ 的反應機制為 $A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} X$ 以及 $X \xrightarrow{k_3} C$ ，其中 k_1 、 k_2 、 k_3 為反應速率常數。(每小題 5 分，共 10 分)

(一)寫出物質 A、B、C 與 X 的反應速率式。

(二)假設中間物 X 的濃度很低，其濃度在反應過程可視為不變，推導產物 C 的產生速率與反應物 A、B 的濃度關係。

(請接背面)

等 別：三等考試
類 科：化學工程
科 目：物理化學（包括化工熱力學）

四、物質 A 在氣相可反應生成物質 B，而物質 B 也能夠反應生成 A，即 $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ ，其中 k_1 為正反應速率常數， k_2 為逆反應速率常數。（每小題 5 分，共 10 分）

(一)請找出反應熱 (ΔH_{rxn}) 與正逆反應活化能 (ΔE_1 與 ΔE_2) 之間的關係。

(二)若反應熱的值為正 ($\Delta H_{\text{rxn}} > 0$)，說明溫度升高時，正逆反應速率變化的狀況，以及平衡濃度改變的狀況。

五、(一)電暖爐是一種將電能轉為熱能的裝置。請證明電暖爐在運作時，是不可逆程序。
(5 分)

(二)如何修改電暖爐的運作方式，能夠讓加热的程序變為可逆？請證明在相同加熱量下，此可逆的程序耗電較小。(10 分)

六、一個粒子在一維空間（長度為 L ）的運動，以薛丁格方程式描述 $\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$ ，其中 $\hat{H} = \frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2}{dx^2}$ ， m 為粒子質量， h 為普朗克常數。此問題的通解為 $\psi_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$ 。計算粒子能夠存在的能階 E_n ，並說明量子數 n 的最小值為何。
(10 分)

七、鎳 (Ni) 與鈷 (Co) 的標準電極電位分別為：



寫出電池 $\text{Co}|\text{Co}^{2+}||\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}$ 的反應方程式，並計算電池 $\text{Co}|\text{Co}^{2+}||\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}$ 在 $[\text{Ni}^{2+}] = 0.01 \text{ M}$ 與 $[\text{Co}^{2+}] = 1.0 \text{ M}$ 時的電動勢。此時鎳電極進行氧化還是還原反應？(10 分)