

類 科：化學工程
科 目：物理化學（包括化工熱力學、動力學）
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)本科目得以本國文字或英文作答。

一、一莫耳之理想氣體 (ideal gas) 在一活塞/汽缸裝置中進行絕熱壓縮 (adiabatic compression)，由 2 bar、50°C 壓縮至 10 bar。已知氣體常數 (gas constant, R) 為 $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ，且該氣體之定體積莫耳熱容 (constant-volume molar heat capacity, C_V) 為 $2.5 R$ 。

(一)若此過程為機械可逆 (mechanically reversible) 絕熱壓縮，試求此氣體之最後溫度、作功量 (work) 與其熵變化量 (entropy change of the gas, ΔS)。
(10 分)

(二)若此過程為不可逆絕熱壓縮，需比機械可逆過程多出額外 30% 作功量，計算此氣體之最後溫度、作功量和熵變化量。(10 分)

二、以鋅、銀電極及其相關電解液組成鋅-銀電化學電池，在 25°C、1atm 下，鋅與銀之標準還原電位分別為 -0.763 V 和 0.799 V 。已知法拉第常數 (Faraday constant) 為 96485 C mol^{-1} 。(每小題 5 分，共 15 分)

(一)請寫下此電池之半反應與全反應。

(二)計算此電池之標準電動勢 (emf)。

(三)若電池中電解液之鋅離子濃度改為 0.001 M ，而銀離子為 0.5 M ，計算此 25°C 下之電池電動勢。

三、在 350 K 下之 A-B 二元汽-液相平衡 (vapor-liquid phase equilibrium) 系統，純 A 與純 B 之飽和蒸汽壓分別為 60.5 kPa 和 85.2 kPa 。A 與 B 混合液體為非理想溶液，其過剩吉伯士自由能 (excess Gibbs free energy) 與活性係數 (activity coefficient) 可透過 Margules 模型進行描述，其係數 A_{12} 與 A_{21} 分別為 -0.75 和 -1.32 。Margules 模型之活性係數表示如下：

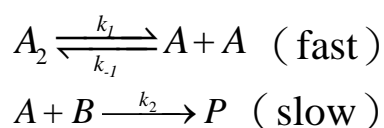
$$\ln \gamma_A = x_B^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_A]$$

$$\ln \gamma_B = x_A^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_B]$$

其中 γ_A 和 γ_B 分別為成分 A 與 B 之活性係數， x_A 與 x_B 分別為 A 與 B 之莫耳分率。

- (一)當液相成分 A 莫耳分率 (x_A) 為 0.4 時，試問此系統之總壓與汽相中 A 之莫耳分率 (y_A)。(8 分)
- (二)此系統在於 $x_A = 0.7$ 時發生共沸 (azeotrope)，試算出共沸點壓力，並畫出可能之壓力與汽、液相組成之相圖 (即 $P-x_A-y_A$)。(10 分)
- (三)若以 3 莫耳 A 與 2 莫耳 B 之液體相混合，試求混合前、後之整體吉伯士自由能變化量 (change in the total Gibbs free energy)。(7 分)

四、反應物 A_2 進行分解成 A 之活性中間物 (active intermediate)，接著 A 與 B 反應轉變成 P，其反應機構 (reaction mechanism) 表示如下：



- (一)以速率決定步驟 (rate-determining step) 方式推導其反應速率定律式 (rate law)。(8 分)
- (二)另外以穩定狀態近似法 (steady-state approximation) 推導反應速率定律式，並說明與(一)小題結果是否一致。(12 分)

五、下列關於二元系統汽-液相平衡之熱力學相關名詞，請解釋其意義、定義或用相關式子加以說明。(每小題各 5 分，共 20 分)

- (一)理想溶液 (ideal solution)
- (二)化學勢 (chemical potential)
- (三)逸壓係數 (fugacity coefficient)
- (四)亨利定律 (Henry's law)