

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、丙酮與正己烷會形成共沸物，在壓力 85.6 kPa 下，0.65 莫耳丙酮與 0.35 莫耳正己烷之共沸點溫度為 45°C。在此溫度下，丙酮與正己烷的蒸氣壓分別為 68.3 kPa 與 45 kPa。
(每小題 10 分，共 30 分)

(一)請分別畫出丙酮與正己烷在 45°C 下之 P_{xy} 相圖（壓力對組成），並在圖上標示汽相、液相與兩相共存的區域及 yx 相圖（汽相組成對液相組成）。

(二)請計算丙酮與正己烷在共沸點時，液相各成分的逸度 (fugacity) 及活性係數。

(三)若欲將共沸物在恆溫恆壓下分離為純物質，請分別計算分離 1 莫耳汽相共沸物及液相共沸物所需付出之最小功。

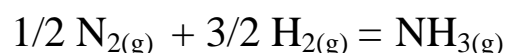
二、空氣的主要成分為氮氣 (79%) 與氧氣 (21%)。(每小題 5 分，共 15 分)

(一)請估算空氣的定壓莫耳熱容 (C_p)。

(二)將 1 bar, 298 K 的空氣 (1 莫耳) 絕熱壓縮至 10 bar 所需付出之最小功為多少？

(三)將 1 bar, 298 K 的空氣 (1 莫耳) 等溫壓縮至 10 bar 所需付出之最小功為多少？

三、以氮氣與氫氣製備氨的反應式如下：



其中氨在 298 K, 1 bar 的莫耳生成熱與生成自由能分別為 $\Delta H_f^\circ = -46.11 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G_f^\circ = -16.65 \text{ kJ/mol}$ 。(每小題 5 分，共 15 分)

(一)請計算在 298 K 下，反應的平衡常數 K_p 。

(二)請計算在 500 K 下，反應的平衡常數 K_p 。

(三)假設在體積為 1 m³ 的反應器內放入 5 mol 氮氣與 15 mol 氫氣，計算在 298 K 下反應達平衡時氨的莫耳數。

四、請根據氣體動力論與碰撞理論，以及下列兩種假設，推導氣相反應 $A + B \rightarrow P$ 反應速率常數 k 與分子性質（如分子直徑、分子運動速度）之間的關係。(每小題 5 分，共 10 分)

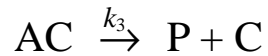
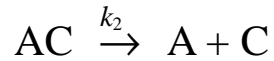
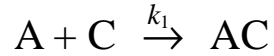
(一)假設所有碰撞皆導致反應的發生。

(二)假設碰撞僅有當正向 (AB 粒子中心連線方向) 動能超過一定值 E_{\min} 時，反應才能發生。

(請接背面)

類 科：化學工程
科 目：物理化學（包括化工熱力學）

五、某觸媒 C 能依照下列的反應機制將反應物 A 轉化為產物 P：



其中 k_1, k_2, k_3 為反應速率常數。（每小題 5 分，共 10 分）

- (一)若第三步 (k_3) 相對很慢，請推導產物 P 的產生速率與反應物 A 觸媒 C 的濃度關係。
- (二)若第三步 (k_3) 相對很快，因此 AC 的濃度幾乎為零且在反應過程可視為不變，請推導產物 P 的產生速率與反應物 A 觸媒 C 的濃度關係。

六、以氫氣與鹽酸製作化學電池表示如下：



其中 P_1 及 P_2 為氫氣壓力， M_1 及 M_2 為鹽酸水溶液濃度。（每小題 10 分，共 20 分）

- (一)請先畫出此化學電池可能的實際構造，並在適當處標示電極、氫氣與鹽酸溶液之位置與壓力 (P_1, P_2)、濃度 (M_1, M_2)。再寫出此化學電池的總反應式（在式子裡需註明壓力與濃度）。
- (二)若 $P_1 = 1 \text{ bar}$ ， $P_2 = 10 \text{ bar}$ ， $M_1 = 1 \text{ M}$ ， $M_2 = 2 \text{ M}$ ，並假設鹽酸水溶液為理想溶液，計算電池在 25°C 時的電動勢。此時氫氣壓力為 P_1 端的電極進行氧化還是還原反應？