

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。

(三)本科目除專門名詞或數理公式外，應使用本國文字作答。

- 一、有 1 莫耳理想氣體，初始溫度及壓力分別為 300 K 及 1 bar，
- (一)定溫膨脹至壓力為 0.2 bar，其內能 (internal energy) 變化 $\Delta U=0$ ，請證明其焓 (enthalpy) 變化 ΔH 亦為 0，並由微觀 (分子) 角度說明其理由。(6 分)
- (二)以可逆 (reversible) 方式定溫膨脹至壓力為 0.2 bar，計算其對外界所做的功 (W_{rev}) 及本身之 Gibbs 能變化 (ΔG)。(10 分)
- (三)若改為對真空定溫膨脹至 0.2 bar，則對外界所做的功 (W) 及 ΔG 分別為何？(6 分)

- 二、氣體之壓縮係數 Z (compressibility factor 或 compression factor) 可表示為以莫耳體積 (V_m) 或壓力 (P) 為參數的維里狀態方程式 (Virial equation of state)，分別如下：

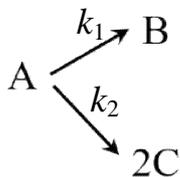
$$Z = \frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots$$

$$Z = 1 + B'P + C'P^2 + \dots$$

其中 R 為氣體常數 (gas constant)， T 為溫度； B 與 B' 為第二維里係數， C 與 C' 為第三維里係數，皆為溫度函數。已知 $B = B'RT$ ，

- (一)請將凡得瓦 (van der Waals) 氣體狀態方程式表示成以壓力為參數之維里狀態方程式。(6 分)
- (二)請推出凡得瓦氣體之波以耳溫度。(6 分)
- (三)繪出溫度低於波以耳溫度時， Z 與 P 之關係圖。(4 分)
- (四)解釋導致 $Z < 1$ 的原因。(4 分)

- 三、有一反應物 A 同時進行兩個一級 (first-order) 不可逆反應，分別產生 B 與 C，如下圖，其中 k_1 與 k_2 為反應速率常數。若反應之初僅有 A 存在，其濃度為 $[A]_0$ ，請推導出 A、B、C 濃度與反應時間 t 之關係。(9 分)
若 $[A]_0 = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$ ， $k_1 = 10 \text{ s}^{-1}$ ，且 $k_2 = 5 \text{ s}^{-1}$ ，請計算反應結束後 B 與 C 之濃度。(4 分)



- 四、銅電極與銀/氯化銀電極之標準還原電位(25°C)分別如下:



- (一)寫出電池 $\text{Cu}|\text{CuCl}_2(m)|\text{AgCl}|\text{Ag}$ 之總反應式，並計算其標準電動勢 E° 。(10 分)

- (二)如果 CuCl_2 濃度為 0.01M，請根據 Debye-Hückel limiting law (註： $\log_{10} \gamma_{\pm} = z_+ z_- B \sqrt{I}$ ，其中 γ_{\pm} 為平均活性係數， z_+ 與 z_- 為陽離子與陰離子之電荷數， I 為離子強度，25°C 水溶液之 B 值為 $0.51 \text{ mol}^{1/2} \text{ dm}^{3/2}$)，計算 Cu^{2+} 與 Cl^- 之平均活性係數。(5 分)

- (三)承(二)情況，利用 Nernst 方程式估算此時之電動勢 E ，並說明何者為正極？(10 分)

- 五、下圖為甲醇成份與四氯化碳成份雙成份混合物在 1 大氣壓下之氣液相圖，回答下列問題：

- (一)此系統發生正偏差或負偏差？請由分子間作用力的角度解釋其發生的原因。(6 分)

- (二)當液相組成 $x_1 = 0.9$ 時，將液體混合物由室溫加熱至產生第 1 個氣泡的溫度及組成 y_1 為何？(6 分)

- (三)發生共沸的溫度與組成為何？(4 分)

- (四)若將氣相組成 $y_1 = 0.2$ 的氣體混合物，由 350 K 降溫至 334 K，請問此時所形成的飽和液體與飽和氣體之含量比為何？(4 分)

