

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，須詳列解答過程。

(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、兩成分：A 與 B，組成的溶液，其中 A 為溶劑，B 為溶質。在溫度為  $25^{\circ}\text{C}$  時，純質的飽和蒸汽壓分別為  $p_A^* = 80\text{kPa}$ ，與  $p_B^* = 30\text{kPa}$ ，並且 B 的 Henry 常數  $K_{B,H,x} = 50\text{kPa}$ （以  $x_B = 1.0$  為參考狀態）。已知當  $x_A = 0.850$  時，B 的重量莫耳濃度為  $b_B = 1.47\text{ m}$ （ $\text{m} = \text{mol 溶質 kg}^{-1}\text{ 溶劑}$ ）， $p_A = 60\text{kPa}$ ， $p_B = 13\text{kPa}$ 。（每小題 5 分，共 25 分）

(一)計算 A 的活性  $a_{A,x}$  與活性係數  $\gamma_{A,x}$ ，使用 Raoult 定律，以莫耳分率在  $x_A = 1.0$  為參考狀態。

(二)計算 A 的莫耳分子量， $M_A$ ，單位為： $\text{kg mol}^{-1}$ 。

(三)計算 B 的 Henry 常數  $K_{B,H,b}$ （以  $b^{\ominus} = 1.0\text{ m}$  為參考狀態），單位為： $\text{kPa}$ 。

(四)計算 B 的活性  $a_{B,x}$  與活性係數  $\gamma_{B,x}$ ，使用 Henry 定律，以莫耳分率在  $x_B = 1.0$  為參考狀態。

(五)計算 B 的活性  $a_{B,b}$  與活性係數  $\gamma_{B,b}$ ，使用 Henry 定律，以重量莫耳濃度在  $b^{\ominus} = 1.0\text{ m}$  為參考狀態。

二、一個規律的兩成分溶液（regular binary solution）之過量熱焓  $H^E = n\xi RTx_Ax_B$ ，過量熵  $S^E = 0$ ，每莫耳的混合 Gibbs 能量為  $\Delta_{mix}G_m = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \xi x_Ax_B)$ 。然而，當  $\xi$  大於 2 時， $\Delta_{mix}G_m$  會出現兩個數學上的最小值，對應兩個溶液組成： $x_A^{\alpha}$  與  $x_A^{\beta}$ 。如果有一個混合液，其總組成為  $x_A^{total}$ ，並且  $x_A^{\alpha} < x_A^{total} < x_A^{\beta}$ 。那麼，如果  $\Delta_{mix}G_m^{\alpha}$  與  $\Delta_{mix}G_m^{\beta}$  都是小於零，這個混合液系統就會分成兩相： $\alpha$  相與  $\beta$  相。

現在有一個混合液系統  $x_A^{total} = 0.40$ ， $\xi = 3.0$ ，總莫耳數為 1 莫耳，也就是  $n^{\alpha} + n^{\beta} = 1.0\text{ mole}$ ，溫度為  $25^{\circ}\text{C}$ 。（每小題 5 分，共 15 分）

(一)分別計算  $x_A^{\alpha}$  與  $x_A^{\beta}$ ，以及這兩個相的莫耳數  $n^{\alpha}$  與  $n^{\beta}$ 。

(二)分別計算  $\Delta_{mix}G_m^{\alpha}$  與  $\Delta_{mix}G_m^{\beta}$ ，單位為： $\text{J mol}^{-1}$ 。

(三)計算這 1 莫耳混合液，從單一個相分離成兩個溶液相的 Gibbs 能量的變化量：

$\Delta G_{one\ phase \rightarrow two\ phases} = \Delta_{mix}G_{two\ phases,\alpha+\beta} - \Delta_{mix}G_{one\ phase\ of\ x_A=0.40}$ ，以公制表示，單位為： $\text{J}$ 。

(請接背面)

類 科：化學工程  
科 目：物理化學（包括化工熱力學）

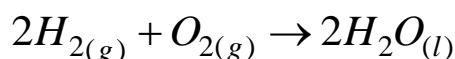
三、假設氮氣  $N_2$  符合凡德瓦爾氣體方程式，凡德瓦爾係數  $a = 1.37 \times 10^{-6} \text{ bar m}^6 \text{ mol}^{-2}$ ， $b = 3.87 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ 。已知

$$\pi_T \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$$

(一)證明  $\pi_T = a/V_m^2$ ， $V_m$  為莫耳體積。(10分)

(二)藉由內能的定義  $dU = C_V dT + \pi_T dV$ ，溫度  $25^\circ\text{C}$ ，有 3 莫耳氮氣，進行等溫膨脹，最初體積  $0.06 \text{ m}^3$ ，最後體積為  $1.50 \text{ m}^3$ ，計算  $\Delta U$ ，以公制單位 J 表示。(10分)

四、氫燃料電池的全電池化學反應為：



(一)以還原形式的半反應方程式，寫出陽極與陰極的半電池反應。(10分)

(二)已知  $298 \text{ K}$ ，此電池的標準電位  $E^\ominus = +1.23 \text{ V}$ 。如果氫氣與氧氣都看成理想氣體，當  $p_{H_2} = 3.0 \text{ bar}$ ， $p_{O_2} = 0.2 \text{ bar}$ ，計算此電池的電位  $E$ 。(10分)

五、氮氣有 14 克，看成理想氣體，定壓的莫耳熱容量  $C_p = 29.1 \text{ J mol}^{-1}$ ，溫度壓力分別為  $300 \text{ K}$ ， $6.0 \text{ bar}$ 。假設外界壓力保持固定  $1.0 \text{ bar}$ ，氮氣膨脹後，壓力變成  $2.0 \text{ bar}$ ，變化過程中，氮氣與外界沒有以熱的形式進行能量的交換。(每小題 5 分，共 10 分)

(一)計算  $\Delta U$  與膨脹後氮氣的溫度  $T$ 。

(二)計算  $\Delta S$  與  $\Delta S_{total}$ 。

六、系統與外界以作功形式進行能量的交換，分成兩種：與系統體積膨脹或收縮有關的，稱為膨脹功  $w_{exp}$ ，其他部分，稱為額外功  $w_{add}$ 。現在，如果  $w_{add} \neq 0$ ，並且  $T = \text{常數} = T_{surr}$ ， $p = \text{常數} = p_{ex}$ ，利用熱力學函數  $G$ 、 $H$ 、 $S$  等的定義，與熱力學第一定律：

(一)推導下列的數學式關係：(5分)

$$-\frac{dG - dw_{add}}{T} = dS_{total}$$

(二)根據熱力學定律，進一步詳細說明，上述結果在熱力學上的意義與應用。(5分)