

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  $\Delta H$  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 ( $W_{\text{rev}}$ ) 及本身之 Gibbs 能變化 ( $\Delta G$ )。(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  $\Delta G$  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  $B = B'RT$ ，

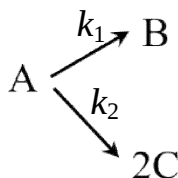
(一)請將凡得瓦 (van der Waals) 氣體狀態方程式表示成以壓力為參數之維里狀態方程式。(6 分)

(二)請推出凡得瓦氣體之波以耳溫度。(6 分)

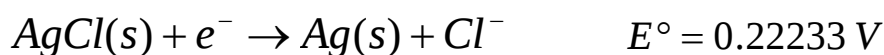
(三)繪出溫度低於波以耳溫度時， $Z$  與  $P$  之關係圖。(4 分)

(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  $E^\circ$ 。(10 分)

- (二)如果  $\text{CuCl}_2$  濃度為 0.01M，請根據 Debye-Hückel limiting law (註： $\log_{10} \gamma_{\pm} = z_+ z_- B \sqrt{I}$ ，其中  $\gamma_{\pm}$  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  $\text{Cu}^{2+}$  與  $\text{Cl}^-$  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)

