

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°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： 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： 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 $\Delta_{\text{mix}}G_m = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \xi x_Ax_B)$ 。然而，當 ξ 大於 2 時， $\Delta_{\text{mix}}G_m$ 會出現兩個數學上的最小值，對應兩個溶液組成： x_A^{α} 與 x_A^{β} 。如果有一個混合液，其總組成為 x_A^{total} ，並且 $x_A^{\alpha} < x_A^{\text{total}} < x_A^{\beta}$ 。那麼，如果 $\Delta_{\text{mix}}G_m^{\alpha}$ 與 $\Delta_{\text{mix}}G_m^{\beta}$ 都是小於零，這個混合液系統就會分成兩相： α 相與 β 相。

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

(一)分別計算 x_A^{α} 與 x_A^{β} ，以及這兩個相的莫耳數 n^{α} 與 n^{β} 。

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

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

(請接背面)

類 科：化學工程

科 目：物理化學（包括化工熱力學）

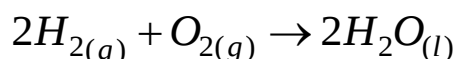
三、假設氮氣 N_2 符合凡德瓦爾氣體方程式，凡德瓦爾係數 $a = 1.37 \times 10^{-6} \text{ bar m}^6 \text{ mol}^{-2}$ ， $b = 3.87 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ 。已知

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

(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°C ，有 3 莫耳氮氣，進行等溫膨脹，最初體積 0.06 m^3 ，最後體積為 1.50 m^3 ，計算 ΔU ，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 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 K ， 6.0 bar 。假設外界壓力保持固定 1.0 bar ，氮氣膨脹後，壓力變成 2.0 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 ΔU 與膨脹後氮氣的溫度 T 。

(二)計算 ΔS 與 ΔS_{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)