

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)禁止使用電子計算器。

(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)本科目得以本國文字或英文作答。

一、(一)凡得瓦方程式 (van der Waals equation) 是描述氣體壓力、溫度與體積間關係的重要狀態方程式。請寫出凡得瓦方程式。(4 分)

(二)物質 A 的臨界溫度 (T_C , critical temperature) 為 304 K。臨界壓力 (P_C , critical pressure) 為 74 bar、臨界體積 (V_C , critical volume) 為 $94 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 。假設 A 的壓力、溫度與體積關係，符合凡得瓦方程式。請在壓力 (P)-體積 (V) 圖上，畫出 A 在 290 K, 304 K 與 380 K 的等溫線圖 (isotherm) (定性即可，不須計算)，壓力範圍為 30 bar 到 100 bar，體積範圍為 10 到 $500 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 。(6 分)

二、莫里爾圖 (Mollier diagram) 是 H (焓, enthalpy) - S (熵, entropy) 圖。

(一)請畫出莫里爾圖 (範圍須涵蓋固態、液態與氣態)，並在圖上標示各區域的相與三相點線 (triple-point line)。(6 分)

(二)請說明在此莫里爾圖中氣相區的等壓線 (isobar) 斜率恆為正值。(提示：在莫里爾圖中的等壓線斜率為 $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P$) (4 分)

三、(一)經由定壓力冷卻、再經定體積加熱的程序，將一莫爾的理想氣體，從 1 bar、300 K 壓縮至 5 bar、300 K。請在壓力-體積 (P - V) 圖上畫出此程序。(3 分)

(二)經由恆溫壓縮的程序，將一莫爾的理想氣體，從 1 bar、300 K 壓縮至 5 bar、300 K。請在壓力-體積 (P - V) 圖上畫出此程序。(3 分)

(三)此理想氣體的 $C_V=2.5R$ ， $C_P=3.5R$ 。請計算此二個程序的 ΔU 與 ΔH 。(4 分)

四、卡諾循環 (Carnot cycle) 在熱力學第二定律探討中具有非常重要的地位。請在壓力-體積 (P - V) 圖上畫出卡諾循環，(4 分) 並說明其所包含的四個步驟。(6 分)

- 五、阿瑞尼斯方程式 (Arrhenius equation) 是非常重要的動力學方程式。請寫下阿瑞尼斯方程式，並請說明方程式中所用到的參數與常數。(10 分)
- 六、(一) pH 是由 Sorenson 於 1909 所提出，是現在最普遍用來敘述酸鹼程度的數值。pH 的定義為何？(4 分)
(二)何謂緩衝溶液 (buffer solution)？(6 分)
- 七、(一)電動勢 (electromotive force) 的單位為何？(4 分)
(二)請寫出化學反應的自由能改變與電動勢的數學關係，並請解釋數學式中的參數與常數。(6 分)
- 八、原子內的電子常以四個量子數 (quantum numbers) 來描述，請列舉此四個量子數，並扼要說明。(10 分)
- 九、在一個大氣壓下，純 A 的熔點為 231°C ，純 B 的熔點為 327°C 。A-B 二元系統中有一個共晶 (eutectic) 反應，沒有二元的化合物。在溫度範圍 50°C 到 350°C ，此系統存在著(A)固相、(B)固相與液相。共晶反應的溫度為 183°C 。共晶反應的(A)相、液相與(B)相的組成分別為 2at.%B, 26at.%B 與 71at.%B。
(一)何謂共晶反應？(4 分)
(二)請畫出 A-B 二元系統相圖。溫度範圍為 50°C 到 350°C ，並請標示出各相區。(6 分)
- 十、一具卡諾引擎 (Carnot engine) 在 1200 K 吸熱 600,000 kJ，在 500 K 做功。請問：
(一)何為卡諾引擎？(2 分)
(二)做功為多少？(4 分)
(三)放熱為多少？(4 分)