

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)本科目得以本國文字或英文作答。

一、有一氣體遵循下列狀態方程式：

$P(V-b) = nRT$ ，其中 P 為氣體壓力， V 為氣體體積， b 為常數， n 為氣體莫耳數， R 為氣體常數， T 為氣體溫度：

(一)將此氣體置於密閉系統 (closed system) 來進行可逆程序，試依熱力學第一定律及馬克士威 (Maxwell) 關係式 (由 $dA = -S dT - P dV$ 得之) 證明此氣體之 $\Delta U = C_V \Delta T$ ，其中 ΔU 為氣體內能變化， ΔT 為氣體溫度變化， C_V 為氣體定容熱容量是常數。(24 分)

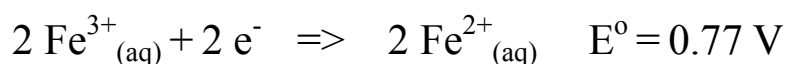
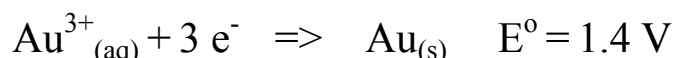
(二)另外將 n 莫耳 (moles) 此氣體置於密閉系統進行恆溫可逆膨脹程序，而其體積由 V_i 膨脹至 V_f ，試推導此程序的熵 (entropy) 變化 (ΔS) 關係式。(16 分)

二、有一理想溶液是由兩液體 (A 與 B) 混合而成：

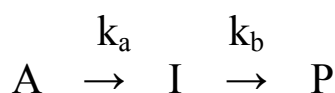
(一)試證明其混合前後之 $\Delta G = nRT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$ ，其中 ΔG 為吉伯士能 (Gibbs energy) 變化， n 為 A 與 B 的總莫耳數， R 為氣體常數， T 為理想溶液溫度， x_A 與 x_B 分別為 A 與 B 的莫耳分率。(12 分)

(二)為了達成混合前後之吉伯士能變化 (ΔG) 最大，如總莫耳數及理想溶液溫度皆是常數而且不為零，試求此理想溶液之 A 與 B 的莫耳分率 (x_A 與 x_B)。(16 分)

三、由下列反應式之標準電位數據，試計算 $2 \text{Fe}^{2+}_{(aq)} + \text{Au}^{3+}_{(aq)} \Rightarrow 2 \text{Fe}^{3+}_{(aq)} + \text{Au}^{+}_{(aq)}$ 之標準電位及其於 298 K 平衡時之平衡常數： $(R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 $F = 96485 \text{ C mol}^{-1})$ (20 分)



四、下列連續反應為基本反應 (elementary reactions)：



假如時間 $t=0$ 時， $[A]=[A]_0$ 、 $[I]=0$ 、 $[P]=0$ ，又假設速率決定步驟 (rate-determining step) 為 $A \rightarrow I$ 而且速率常數 $k_a \ll k_b$ ，試推導 $[P]$ 與 t 之關係的近似解。(12 分)