

甲. 化工熱力學部分 (50%)

1. 請利用熱力學第一、第二定律判斷下列問題的「真」或「偽」

- 一個密閉系統 (closed system) 經歷了等容加熱過程 (constant volume heat process), 該系統的焓 (Enthalpy) 變化值等於系統所獲的熱量. (7%)
- 任何熱機 (Heat engine) 操作於溫度分別為 100°C 及 27°C 的兩個熱槽 (heat reservoirs), 皆能獲得 $(373-300/373)$ 的效率 (efficiency). (7%)
- 打開置放於一間絕熱密閉房間內的「冰箱門」, 可獲降低房間溫度的效果 (8%)
- 將含有 1 mole, 2 atm, 27°C 理想氣體的 piston-cylinder 裝置放置於一個 25°C 的恒温槽內. piston 面上的外界壓力為 1 atm; 外界溫度為 25°C . piston 與 cylinder 間有摩擦 (friction), 同時是熱良導體. 讓 piston-cylinder 中理想氣體與外界達熱平衡後, 移開 piston 上的固定門, piston 則慢慢地被推動, 直至與外界壓力相同. 今選擇筒內理想氣體為熱力系統, 則系統的熵 (entropy) 變化值為 $\Delta S_{\text{sys}} = -R \ln \frac{1}{2}$. 依熱力學第一定律 $\Delta U_{\text{sys}} = Q_{\text{sys}} - W_{\text{sys}}$, 系統的 $\Delta U_{\text{sys}} = 0$. 因此系統的熱量與功量為 $Q_{\text{sys}} = W_{\text{sys}} = RT \ln \frac{1}{2}$, 又因 $Q_{\text{sys}} + Q_{\text{sur}} = 0$, 因此它的外界熵 (entropy) 變化值 $\Delta S_{\text{sur}} = Q_{\text{sur}}/T_{\text{sur}} = -Q_{\text{sys}}/T_{\text{sur}} = -\frac{RT \ln \frac{1}{2}}{T} = -R \ln \frac{1}{2}$.

* $d(U + \frac{mv^2}{2} + \frac{1}{2}mv^2)_{\text{sys}} = \delta Q - \delta W$; * $dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta LW}{T}$; δLW : Lost Work (8%)

- 通入 1 mole $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\frac{1}{2}$ mole $\text{O}_2(\text{g})$ 於一個燃料電池反應中生成 1 mole $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$. 反應溫度 25°C . 你可假設該反應在恆溫、可逆、穩定狀態過程中進行, 請問你自該電池最多可獲得多少功. The enthalpy of formation of $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ at 25°C , $\Delta H_{f,25}^\circ = -68.32$ kcal/mole; the entropy of $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $S_{25}^\circ = 16.72$ cal/(K)(mole); $(\Delta G_{f,25}^\circ)_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} = -56.69$ kcal/mole (15%)

3-a 下給各曲線的斜率是什麼?

- (1) G vs N plot (constant T and P)
- (2) A vs V plot (constant T and N)
- (3) G vs T plot (constant P and N)
- (4) H vs P plot (constant S and N) (8%)

b 證明 $\left. \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G^{\text{Ex}}}{T} \right) \right|_{P,N} = -\frac{\Delta H}{T^2}$ (7%)

上式各 notations: G : Gibbs Free Energy; A : Helmholtz Free energy

H : Enthalpy; N : moles; V : Volume; T : Temperature; P : Pressure

ΔG^{Ex} : Excess Gibbs Free Energy of Mixing; ΔH : Enthalpy change of Mixing.

