

一、一莫耳之理想氣體 (ideal gas) 在一活塞/汽缸裝置中進行絕熱壓縮 (adiabatic compression)，由 2 bar、50°C 壓縮至 10 bar。已知氣體常數 (gas constant,  $R$ ) 為  $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ，且該氣體之定體積莫耳熱容 (constant-volume molar heat capacity,  $C_V$ ) 為  $2.5 R$ 。

- (一)若此過程為機械可逆 (mechanically reversible) 絕熱壓縮，試求此氣體之最後溫度、作功量 (work) 與其熵變化量 (entropy change of the gas,  $\Delta S$ )。(10 分)
- (二)若此過程為不可逆絕熱壓縮，需比機械可逆過程多出額外 30% 作功量，計算此氣體之最後溫度、作功量和熵變化量。(10 分)

一、(一) 理想氣體絕熱可逆公式：

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

已知  $n = 1 \text{ mole}$  理想氣體經絕熱可逆壓縮過程，外界對系統作功 ( $W_m > 0$ )

$$C_V = 2.5 R, C_P = C_V + R = 3.5 R$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{3.5 R}{2.5 R} = 1.4$$

$P_1 = 2 \text{ bar}$	絕熱可逆	$P_2 = 10 \text{ bar}$		
$T_1 = 50^\circ\text{C} = 323 \text{ K}$	→	$T_2 = ?$	$W = ?$	$\Delta S = ?$
$V_1$		$V_2$		

$$\frac{T_2}{323 \text{ K}} = \left(\frac{10 \text{ bar}}{2 \text{ bar}}\right)^{\frac{1.4-1}{1.4}}$$

解  $T_2 = 511.57 \text{ K}$

因絕熱， $Q = 0$

$$\Delta U = Q_{\text{rev}} + W_m = W_m$$

對於理想氣體

$$\Delta U = n C_V \Delta T = 1 \text{ mole} \times 2.5 \times 8.314 \text{ J/moleK} \times (511.57 \text{ K} - 323 \text{ K}) = 3919.43 \text{ J}$$

$$W_m = \Delta U = \underline{3919.43 \text{ J}}$$

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

因絕熱可逆， $Q_{\text{rev}} = 0$

$$\text{所以 } \Delta S = \int \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = 0$$

(二) 理想氣體經絕熱不可逆壓縮過程 (不確定是哪種不可逆過程)

可知  $W = (100\% + 30\%) W_m = 1.3 W_m = 1.3 \times 3919.43 \text{ J} = \underline{5095.26 \text{ J}}$

$P_1 = 2 \text{ bar}$	絕熱不可逆	$P_2 = 10 \text{ bar}$			
$T_1 = 50^\circ\text{C} = 323 \text{ K}$	—————>	$T_2 = ?$	$W = ?$	$\Delta S = ?$	
$V_1$		$V_2$			

因絕熱， $Q = 0$

$$\Delta U = Q + W = W = 5095.26 \text{ J}$$

對於理想氣體

$$\Delta U = n C_v \Delta T = 1 \text{ mole} \times 2.5 \times 8.314 \text{ J/moleK} \times (T_2 - 323 \text{ K}) = 5095.26 \text{ J}$$

解  $T_2 = \underline{568.14 \text{ K}}$

絕熱過程的熵變化  $\Delta S$  (對於理想氣體所有絕熱過程皆適用)

$$\Delta S = n \hat{C}_p \ln \frac{T_2}{T_1} + n R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\Delta S = n \hat{C}_v \ln \frac{T_2}{T_1} + n R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = n \hat{C}_p \ln \frac{T_2}{T_1} + n R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$= 1 \text{ mole} \times 3.5 \times 8.314 \text{ J/mole K} \ln \frac{568.14 \text{ K}}{323 \text{ K}} + 1 \text{ mole} \times 8.314 \text{ J/moleK} \ln \frac{2 \text{ bar}}{10 \text{ bar}}$$

$$= \underline{3.05 \text{ J/K}}$$

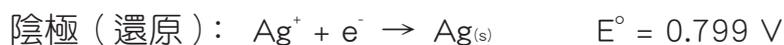
二、以鋅、銀電極及其相關電解液組成鋅-銀電化學電池，在 25°C、1atm 下，鋅與銀之標準還原電位分別為 -0.763 V 和 0.799 V。已知法拉第常數 (Faraday constant) 為 96485 C mol<sup>-1</sup>。(每小題 5 分，共 15 分)

(一)請寫下此電池之半反應與全反應。

(二)計算此電池之標準電動勢 (emf)。

(三)若電池中電解液之鋅離子濃度改為 0.001 M，而銀離子為 0.5 M，計算此 25°C 下之電池電動勢。

二、(一) 已知半反應：



$$(二) E^{\circ}_{\text{cell}} = 0.763 \text{ V} + 0.799 \text{ V} = \underline{1.562 \text{ V}}$$

(三) 由全反應的能士特方程式知：

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}} &= E^{\circ}_{\text{cell}} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^{+}]^2} \\ &= 1.562 \text{ V} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{0.001}{0.5^2} = \underline{1.633 \text{ V}} \end{aligned}$$

三、在 350 K 下之 A-B 二元汽-液相平衡 (vapor-liquid phase equilibrium) 系統，純 A 與純 B 之飽和蒸汽壓分別為 60.5 kPa 和 85.2 kPa。A 與 B 混合液體為非理想溶液，其過剩吉伯士自由能 (excess Gibbs free energy) 與活性係數 (activity coefficient) 可透過 Margules 模型進行描述，其係數  $A_{12}$  與  $A_{21}$  分別為 -0.75 和 -1.32。Margules 模型之活性係數表示如下：

$$\ln \gamma_A = x_B^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_A]$$

$$\ln \gamma_B = x_A^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_B]$$

其中  $\gamma_A$  和  $\gamma_B$  分別為成分 A 與 B 之活性係數， $x_A$  與  $x_B$  分別為 A 與 B 之莫耳分率。

- (一) 當液相成分 A 莫耳分率 ( $x_A$ ) 為 0.4 時，試問此系統之總壓與汽相中 A 之莫耳分率 ( $y_A$ )。(8 分)
- (二) 此系統在於  $x_A = 0.7$  時發生共沸 (azeotrope)，試算出共沸點壓力，並畫出可能之壓力與汽、液相組成之相圖 (即  $P-x_A-y_A$ )。(10 分)
- (三) 若以 3 莫耳 A 與 2 莫耳 B 之液體相混合，試求混合前、後之整體吉伯士自由能變化量 (change in the total Gibbs free energy)。(7 分)

三、化工熱力學理論上佔 25 分，是真的會考化學系物化以外的題型，如果沒學過的同學要花時間念化熱，只做過考題不太夠 (這種題目很難做一題就會)

Margules equation 的由來：

當溶液的過剩 Gibbs 自由能  $G_E$  符合以下關係時

$$\frac{G_E}{x_1 x_2 RT} = A_{21} x_1 + A_{12} x_2$$

$A_{21}$ 、 $A_{12}$ ：常數

$x_1$ 、 $x_2$ ：物質 1、物質 2 在液相的莫耳分率

$$\text{移項：} \frac{G_E}{RT} = (A_{21} x_1 + A_{12} x_2) x_1 x_2 \quad \text{--- ①}$$

$$\text{又 } \ln \gamma_i = \left[ \frac{\partial (n G_E / RT)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad \text{--- ②}$$

為了要讓 ① 代入 ②，將 ① 乘以  $n$ ：

$$\frac{n G_E}{RT} = n (A_{21} x_1 + A_{12} x_2) x_1 x_2$$

因為  $n = n_1 + n_2$

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

$$\frac{n G_E}{RT} = n (A_{21} x_1 + A_{12} x_2) x_1 x_2 = (n_1 + n_2) \left( A_{21} \frac{n_1}{n_1 + n_2} + A_{12} \frac{n_2}{n_1 + n_2} \right) \frac{n_1}{n_1 + n_2} \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

$$\frac{nG_E}{RT} = (A_{21} n_1 + A_{12} n_2) \frac{n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2} \quad \text{--- ③}$$

③ 代入 ②：

$$\ln \gamma_1 = \left[ \frac{\partial (n G_E / RT)}{\partial n_1} \right]_{P,T,n_2} = \left\{ \frac{\partial}{\partial n_1} \left[ (A_{21} n_1 + A_{12} n_2) \frac{n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2} \right] \right\}_{P,T,n_2}$$

算式中有三個區域有  $n_1$ ，在對  $n_1$  微分時要拆開來微分

微分時，前微後不微 + 後微前不微

把整個算式拆成兩個區塊作微分

$$\text{先微 } (A_{21} n_1 + A_{12} n_2) \text{ 不微 } \frac{n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2} + \text{先微 } \frac{n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2} \text{ 不微 } (A_{21} n_1 + A_{12} n_2)$$

因為  $\frac{n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2}$  也有兩個  $n_1$ ，所以再拆成兩個作微分

$$\text{先微 } n_1 n_2 \text{ 不微 } \frac{1}{(n_1 + n_2)^2} + \text{先微 } \frac{1}{(n_1 + n_2)^2} \text{ 不微 } n_1 n_2$$

$$\ln \gamma_1 = \left\{ \frac{\partial}{\partial n_1} \left[ (A_{21} n_1 + A_{12} n_2) \frac{n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2} \right] \right\}_{P,T,n_2}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2} \frac{\partial (A_{21} n_1 + A_{12} n_2)}{\partial n_1} + (A_{21} n_1 + A_{12} n_2) \frac{\partial \left[ \frac{n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2} \right]}{\partial n_1} \\ &= \frac{n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2} \frac{\partial (A_{21} n_1 + A_{12} n_2)}{\partial n_1} \\ &+ (A_{21} n_1 + A_{12} n_2) \left[ \frac{1}{(n_1 + n_2)^2} \frac{\partial (n_1 n_2)}{\partial n_1} + n_1 n_2 \frac{\partial \left[ \frac{1}{(n_1 + n_2)^2} \right]}{\partial n_1} \right] \\ &= \frac{n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2} (A_{21}) + (A_{21} n_1 + A_{12} n_2) \left[ \frac{1}{(n_1 + n_2)^2} \times n_2 + n_1 n_2 (-2) \frac{1}{(n_1 + n_2)^3} \right] \end{aligned}$$

再將  $x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$ ， $x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$  代入可得：

$$\ln \gamma_1 = x_1 x_2 A_{21} + A_{21} x_1 x_2 + A_{12} x_2^2 - 2 A_{21} x_1^2 x_2 - 2 A_{12} x_1 x_2^2$$

又  $x_2 = 1 - x_1$

經整理後，可簡化為：

$$\boxed{\ln \gamma_1 = x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1]}$$

$$\boxed{\ln \gamma_2 = x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2]}$$

這就是題目附的 Marglues equation，

Marglues equation 是模擬溶液行為時常用的經驗式。

在無限稀釋的的極限狀況時，方程式變為：

$$x_1 = 0 \text{ 時，} x_2 = 1, \ln \gamma_1^\infty = A_{12}$$

$$x_2 = 0 \text{ 時，} x_1 = 1, \ln \gamma_2^\infty = A_{21}$$

(一) 已知 Margules equation :

$$\ln \gamma_A = x_B^2 [ A_{12} + 2 ( A_{21} - A_{12} ) x_A ]$$

$$\ln \gamma_B = x_A^2 [ A_{21} + 2 ( A_{12} - A_{21} ) x_B ]$$

$$A_{12} = - 0.75 , A_{21} = - 1.32$$

$$P_A^{\text{sat}} = 60.5 \text{ kPa} , P_B^{\text{sat}} = 85.2 \text{ kPa}$$

當液相成分 A 莫耳分率  $x_A = 0.4$  時 ,  $x_B = 1 - x_A = 0.6$

$$\ln \gamma_A = 0.6^2 \{ ( - 0.75 ) + 2 [ ( - 1.32 ) - ( - 0.75 ) ] 0.4 \}$$

$$\text{解 } \gamma_A = 0.648$$

$$\ln \gamma_B = 0.4^2 \{ ( - 1.32 ) + 2 [ ( - 0.75 ) - ( - 1.32 ) ] 0.6 \}$$

$$\text{解 } \gamma_B = 0.903$$

由修正的拉午耳定律知 :

$$P_i = y_i P = \gamma_i x_i P_i^{\text{sat}}$$

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i P_i^{\text{sat}}}$$

$$P_A = \gamma_A x_A P_A^{\text{sat}} = 0.648 \times 0.4 \times 60.5 \text{ kPa} = 15.6816 \text{ kPa}$$

$$P_B = \gamma_B x_B P_B^{\text{sat}} = 0.903 \times 0.6 \times 85.2 \text{ kPa} = 46.16136 \text{ kPa}$$

$$P_{\text{total}} = P_A + P_B = 15.6816 \text{ kPa} + 46.16136 \text{ kPa} = \underline{61.84296 \text{ kPa}}$$

$$y_A = \frac{P_A}{P_{\text{total}}} = \frac{15.6816 \text{ kPa}}{61.84296 \text{ kPa}} = \underline{0.254}$$

$$y_B = \frac{P_B}{P_{\text{total}}} = \frac{46.16136 \text{ kPa}}{61.84296 \text{ kPa}} = 0.746$$

(二) 當溶液達到共沸點時 ,

液相莫耳分率 = 氣相莫耳分率 ,  $x_A = y_A$  ,  $x_B = y_B$

已知共沸點在  $x_A = 0.7$

此時  $y_A = x_A = 0.7$  ,  $y_B = x_B = 1 - 0.7 = 0.3$

$$\ln \gamma_A^{\text{az}} = 0.3^2 \{ ( - 0.75 ) + 2 [ ( - 1.32 ) - ( - 0.75 ) ] 0.7 \}$$

$$\text{解 } \gamma_A^{\text{az}} = 0.870$$

$$\ln \gamma_B^{\text{az}} = 0.7^2 \{ ( - 1.32 ) + 2 [ ( - 0.75 ) - ( - 1.32 ) ] 0.3 \}$$

$$\text{解 } \gamma_B^{\text{az}} = 0.619$$

$$P_A^{\text{az}} = \gamma_A^{\text{az}} x_A P_A^{\text{sat}} = 0.870 \times 0.7 \times 60.5 \text{ kPa} = 36.8445 \text{ kPa}$$

$$P_B^{\text{az}} = \gamma_B^{\text{az}} x_B P_B^{\text{sat}} = 0.619 \times 0.3 \times 85.2 \text{ kPa} = 15.82164 \text{ kPa}$$

$$P_{\text{az}} = P_A^{\text{az}} + P_B^{\text{az}} = 36.8445 \text{ kPa} + 15.82164 \text{ kPa} = \underline{52.66614 \text{ kPa}}$$

$$x_A = 0 \text{ 時} , x_B = 1 , P = P_B^{\text{sat}} = 85.2 \text{ kPa}$$

$$x_A = 1 \text{ 時} , x_B = 0 , P = P_A^{\text{sat}} = 60.5 \text{ kPa}$$

$52.66614 \text{ kPa} < 60.5 \text{ kPa} < 85.2 \text{ kPa}$  , 所以可以知道這個溶液具有最低共沸點

<<化學考試專家>>

- 高考113年物化6 -

補充：

$$\text{因為 } \gamma_i = \frac{y_i P}{x_i P_i^{\text{sat}}}$$

$$\text{在共沸點時，} x_i = y_i \text{，所以 } \gamma_i^{\text{az}} = \frac{P^{\text{az}}}{P_i^{\text{sat}}}$$

可以用這個公式驗算

$$\gamma_A^{\text{az}} = \frac{P^{\text{az}}}{P_A^{\text{sat}}} = \frac{52.66614 \text{ kPa}}{60.5 \text{ kPa}} = 0.870$$

$$\gamma_B^{\text{az}} = \frac{P^{\text{az}}}{P_B^{\text{sat}}} = \frac{52.66614 \text{ kPa}}{85.2 \text{ kPa}} = 0.619$$

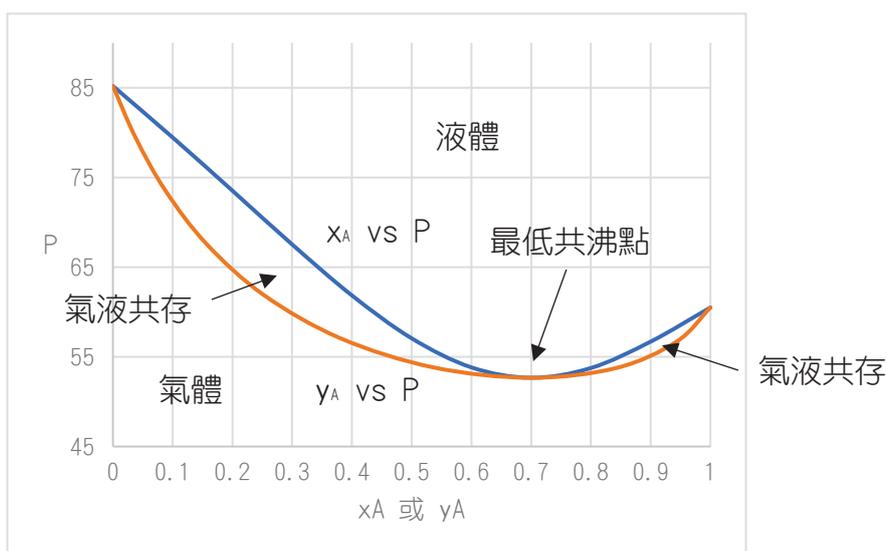
---

要繪製  $P-x_A-y_A$  圖，要取很多個點，分別求出  $P-x_A-y_A$  的關係，然後再將圖描出  
說實在要在考場上畫出這個圖是有點難度

(所以題目有提示共沸點在  $x_A = 0.7$ ，不用自己抓)

我建議用  $x_A = 0、0.4、0.7、1.0$  的數據大概畫一下就好，不用太準

$x_A$	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
$\gamma_A$	0.472	0.497	0.535	0.586	0.648	0.719	0.795	0.87	0.936	0.982	
$\gamma_B$		0.997	0.984	0.954	0.903	0.829	0.733	0.619	0.497	0.376	0.267
$P_A$	0	3.005	6.471	10.63	15.68	21.75	28.86	36.84	45.29	53.49	60.5
$P_B$	85.2	76.45	67.06	56.9	46.17	35.32	24.97	15.83	8.471	3.208	0
$P_t$	85.2	79.46	73.53	67.53	61.85	57.06	53.83	52.67	53.76	56.7	60.5
$y_A$	0	0.038	0.088	0.157	0.253	0.381	0.536	0.7	0.842	0.943	1



(三) 溶液混合過程的自由能變化量  $\Delta G_{\text{mix}}$

$$\Delta G_{\text{mix}} = RT \sum [n_i \ln (\gamma_i x_i)] \quad \text{或} \quad nRT \sum [x_i \ln (\gamma_i x_i)] \\ = RT [n_A \ln (\gamma_A x_A) + n_B \ln (\gamma_B x_B)]$$

已知  $n_A = 3 \text{ mole}$  ,  $n_B = 2 \text{ mole}$

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{3 \text{ mole}}{3 \text{ mole} + 2 \text{ mole}} = 0.6$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{2 \text{ mole}}{3 \text{ mole} + 2 \text{ mole}} = 0.4$$

$$\ln \gamma_A = 0.4^2 \{ (-0.75) + 2 [ (-1.32) - (-0.75) ] 0.6 \}$$

$$\text{解 } \gamma_A = 0.795$$

$$\ln \gamma_B = 0.6^2 \{ (-1.32) + 2 [ (-0.75) - (-1.32) ] 0.4 \}$$

$$\text{解 } \gamma_B = 0.733$$

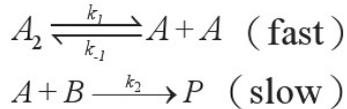
$$\Delta G_{\text{mix}} = RT [n_A \ln (\gamma_A x_A) + n_B \ln (\gamma_B x_B)]$$

$$= 8.314 \text{ J/moleK} \times 350 \text{ K} [ 3 \text{ mole} \ln (0.795 \times 0.6) + 2 \text{ mole} \ln (0.733 \times 0.4) ]$$

$$= \underline{-13602 \text{ J}}$$

荷澧化學

四、反應物  $A_2$  進行分解成  $A$  之活性中間物 (active intermediate)，接著  $A$  與  $B$  反應轉變成  $P$ ，其反應機構 (reaction mechanism) 表示如下：



(一) 以速率決定步驟 (rate-determining step) 方式推導其反應速率定律式 (rate law)。(8 分)

(二) 另外以穩定狀態近似法 (steady-state approximation) 推導反應速率定律式，並說明與(一)小題結果是否一致。(12 分)

四、(一) 若  $A + B \rightarrow P$  的反應很慢，可視為速率決定步驟 rds，由 RDS 法可知， $A_2 \leftrightarrow A + A$  的平衡反應很快且達平衡

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[A]^2}{[A_2]}$$

$$\text{中間物 } A \text{ 的濃度 } [A] = \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}} [A_2]}$$

$$\text{rate} = \frac{d[P]}{dt} = k_2[A][B] = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}} [A_2]} [B] \quad \text{或} \quad k' [A_2]^{0.5} [B] \quad k' = \frac{k_2 k_1^{0.5}}{k_{-1}^{0.5}}$$

(二) 由 SSA 法假設所有中間物的淨生成速率皆為 0

$$-\frac{d[A]}{dt} = 2 k_1[A_2] - 2 k_{-1}[A]^2 - k_2[A][B] = 0$$

(係數問題如果不懂請參考 <https://tinyurl.com/2p6suzdk>)

係數 2 要不要加有爭議，我寫的是正確的寫法，但考官自己不一定有搞懂)

$$\text{整理得：} \quad 2 k_{-1}[A]^2 + k_2[A][B] - 2 k_1[A_2] = 0$$

解一元二次方程式：

$$[A] = \frac{-k_2[B] \pm \sqrt{(k_2[B])^2 - 4 \times 2 k_{-1} \times (-2 k_1[A_2])}}{2 \times 2 k_{-1}}$$

$$[A] = \frac{-k_2[B] + \sqrt{k_2^2[B]^2 + 16 k_{-1}k_1[A_2]}}{4 k_{-1}} \quad (\text{負不合，因為濃度不可能是負的})$$

$$\text{rate} = \frac{d[P]}{dt} = k_2[A][B] = k_2 \left( \frac{-k_2[B] + \sqrt{k_2^2[B]^2 + 16 k_{-1}k_1[A_2]}}{4 k_{-1}} \right) [B]$$

與第一小題的結果不同

但如果  $A + B \rightarrow P$  的反應慢到可以忽略時 ( $A_2 \leftrightarrow A + A$  的平衡反應很快)

$$k_2[A][B] \approx 0$$

$$2 k_{-1}[A]^2 + k_2[A][B] - 2 k_1[A_2] = 2 k_{-1}[A]^2 - 2 k_1[A_2] = 0$$

$$[A] = \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}} [A_2]}$$

$$\text{rate} = \frac{d[P]}{dt} = k_2[A][B] = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}} [A_2]} [B]$$

會得到一樣的結論

所以要看  $A + B \rightarrow P$  的反應到底有多慢來決定  $\text{rate} = ?$

# 荷澧化學

五、下列關於二元系統汽-液相平衡之熱力學相關名詞，請解釋其意義、定義或用相關式子加以說明。(每小題各5分，共20分)

(一)理想溶液 (ideal solution)

(二)化學勢 (chemical potential)

(三)逸壓係數 (fugacity coefficient)

(四)亨利定律 (Henry's law)

五、(一) 互溶的溶液可分為三大類：

(本題寫理想溶液就好，其他只是補充內容)

① 理想溶液 Ideal solution

同類分子間引力等於異類分子間引力，

理想溶液的體積具有加成性，混合後總體積不變  $\Delta V_{\text{mix}} = 0$ ，

因為作用力相同，所以混合後蒸氣壓也不變

混合形成理想溶液的過程既不吸熱、也不放熱  $\Delta H_{\text{mix}} = 0$ 。

② 正偏差溶液 (非理想溶液) Positive deviation solution

同類分子間引力大於異類分子間引力，

正偏差溶液混合後總體積增加  $\Delta V_{\text{mix}} > 0$ 、蒸氣壓增加 (較易揮發)

混合形成正偏差溶液的過程吸熱  $\Delta H_{\text{mix}} > 0$

② 負偏差溶液 (非理想溶液) Negative deviation solution

同類分子間引力小於異類分子間引力，

負偏差溶液混合後總體積減少  $\Delta V_{\text{mix}} < 0$ 、蒸氣壓減少 (較不易揮發)

混合形成正偏差溶液的過程放熱  $\Delta H_{\text{mix}} < 0$

(二) 化學勢 Chemical potential  $\mu_i$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j} = \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j}$$

化學勢的定義為：

在定溫、定壓及固定濃度下，將 i 成份加入混合物中，自由能的變化量

(三) 逸壓 f 為物質欲逃逸現狀的趨勢，以逸壓量化

逸壓係數 Fugacity coefficient  $\Phi = \exp \int_0^P \frac{z-1}{P} dP$

$f = \Phi P$

z 為氣體的壓縮因子，對於理想氣體， $z = 1$ ， $\Phi = 1$ ， $f = P$

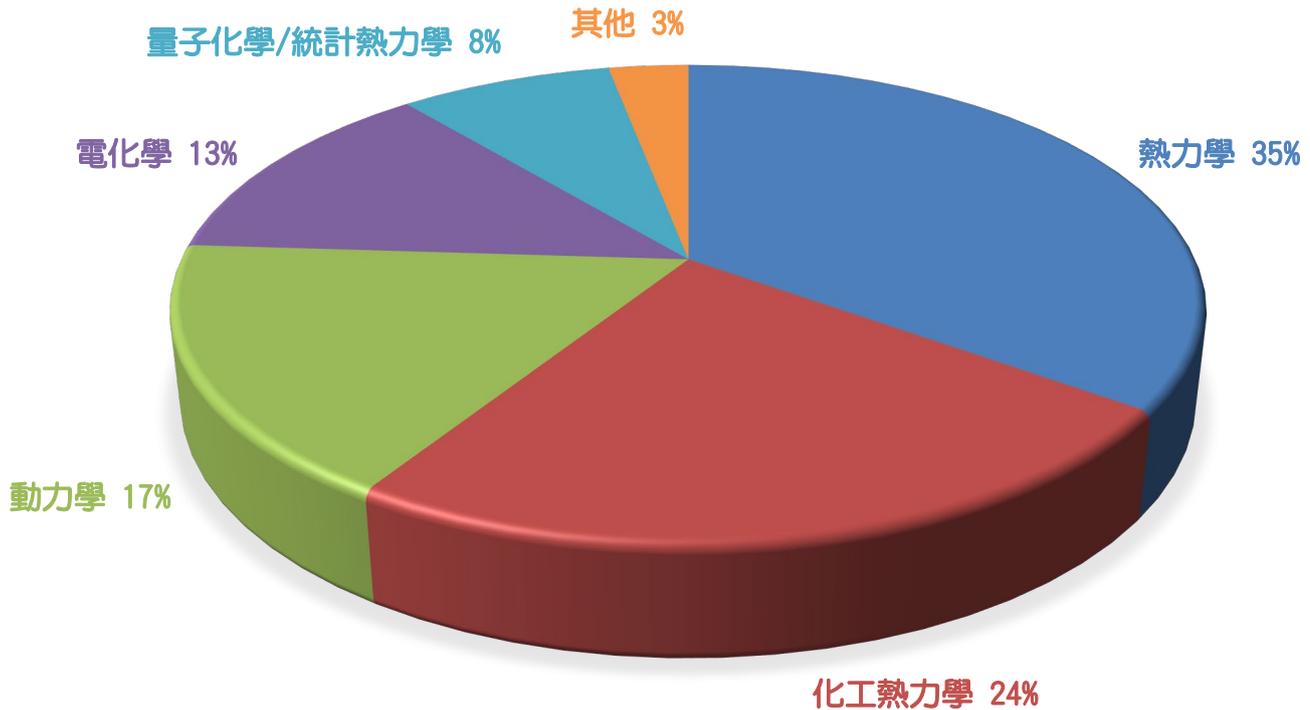
(四) 亨利定律 Henry's Law

在定溫下，不與溶劑起反應的微溶性氣體，在定量溶劑中的溶解度（ $C_A / X_A$ ）與其在氣相中的分壓成正比。

$$P_i = H_i X_i$$

荷澧化學

## 高考物化歷年考型分析(101-113年)



113 年高考物化配分比重：

化工熱力學 45 分

熱力學 20

動力學 20 分

電化學 15 分

114 年高考物化預計配分：

★熱力學 40 分★

化工熱力學 25 分

動力學 20 分

電化學 15 分

113 年開始高考考科改制，物化這科沒改到，為所有科目中比重最高的科目，CP 值最高！準備模式跟以前一樣，建議考生平均準備各章節，熱力學、化工熱力學、動力學、電化學要視為基本盤，務必搞懂；量化/統熱可以直接放掉，真的想念量化的話只念重點。

官方表定配分：物化 25 分+化熱 25 分+動力學 25 分+電化學 20 分+量化 5 分

正負誤差 5 分，實際命題不以此為限。

# 高考物化歷年統計

年份	熱力	化熱	動力	電化學	量化統熱	其他	總計
101	55		12		33		100
102	22	32	14	20	12		100
103	45	12	43				100
104	30	30	10	20		10	100
105	40	40		20			100
106	15	20	20	10	35		100
107	40	28	12	20			100
108	30	30	10	10	10	10	100
109	70		15	15			100
110	20	30		20	10	20	100
111	35	15	50				100
112	35	26	10	22	7		100
113	20	45	20	15			100
13年比重	35%	24%	17%	13%	8%	3%	100%

## ★熱力學：35%

- 101年 熵變化、平衡、卡諾循環 55分
- 102年 平衡、求熵變化 22分
- 103年 求狀態函數變化量、熱力方程式、熱力學與量子/動力關係 45分
- 104年 求狀態函數變化量、平衡 30分
- 105年 求狀態函數變化量、額外功 40分
- 106年 絕熱自由膨脹 15分
- 107年 熱力學證明、恆溫熵變化 40分
- 108年 求內能/熵變化、卡諾熱機 30分
- 109年 求狀態函數變化量、絕熱過程、卡諾冰箱、克拉伯壤 70分
- 110年 相平衡的條件 20分
- 111年 凡得瓦氣體狀態變化、克拉伯壤克勞秀士方程式 35分
- 112年 求理想氣體函數變化 35分
- 113年 理想氣體絕熱過程 20分

## ★化工熱力學：24%

- 102年 奧圖循環、溶液函數變化量 32分
- 103年 求熵變化 12分
- 104年 相圖、溶液 30分
- 105年 相圖、溶液混合 40分
- 106年 流動系統的熱力學第一定律 20分
- 107年 溶液混合求自由能變化量 28分
- 108年 真實氣體、Mollier diagram
- 108年 共晶反應
- 110年 可逆奧圖熱機 30分
- 111年 拉午耳定律 15分
- 112年 安東尼方程式 26分
- 113年 Margules 方程式 25分
- 解釋名詞 20分

# 高考物化歷年統計

## ★動力學：17%

- 101年 阿瑞尼斯方程式 12分
- 102年 求速率定律式 14分
- 103年 連續反應、可逆反應、簡單反應 43分
- 104年 求產物濃度 10分
- 106年 推導反應速率 20分
- 107年 連續反應 12分
- 108年 阿瑞尼斯方程式 10分
- 109年 阿瑞尼斯方程式 15分
- 111年 積分法 50分
- 112年 簡單反應 10分
- 113年 RDS、SSA法 20分

## ●量子化學 / 統計熱力學：8%

- 101年 分子速率、微狀態總數 33分
- 102年 薛丁格方程式 12分
- 106年 統熱導證、能量公式 35分
- 108年 四個量子數 10分
- 110年 普朗克方程式 10分
- 112年 光電效應 7分

## ●電化學：13%

- 102年 自身氧化還原反應 20分
- 104年 濃差電池 20分
- 105年 能斯特方程式 20分
- 106年 能斯特方程式 10分
- 107年 求電動勢 20分
- 108年 求電動勢 10分
- 109年 求電動勢 15分
- 110年 能斯特方程式 20分
- 112年 甲烷燃料電池 22分
- 113年 求電動勢 15分

## ●其他：3%

- 104年 碰撞理論 10分
- 108年 緩衝溶液、pH值 10分
- 110年 吸附 20分

## 命題趨勢比較：

關務物化化熱與熱力學配分高，電化學與動力學也會考，偶爾考表面張力與吸附，量化少考，統熱幾乎不考。化熱的熱機、相圖與溶液為重點章節。

高考物化考最多是熱力學與動力學，化熱普通，偶爾會發飆考量化與統熱。但這個趨勢在高考 104 與 105 年開始逆轉：化熱比重逐年增加，量化比重逐年減少。化熱很重要！務必念熟！機率上來說，高考考量化的機率比關務高，但配分都不高。109 年考了 70 分的物化，準備上要以物化為主，化動、動力、電化學為輔。

110 年平均每個章節都考，請同學多留意吸附/界面張力問題。

111 年很偏重動力學，每年的章節分布變動很大。

112 年各章節都有考到，是中規中矩的考法。

113 年偏重化熱，化熱變成物化熱門章節