

97 年公務人員特種考試警察人員考試及  
97 年公務人員特種考試關務人員考試

代號：50770 全一張  
(正面)

等 別：三等考試

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。

- 一、一個質量  $m$  的粒子，在邊長為  $d$  的立方盒子作平移運動，其能量為量子化， $n = 1, 2, 3, \dots$  為量子數
- (一)其能量 ( $E_n$ ) 為何？(4 分)
  - (二)其相鄰兩能階的能階間距 (adjacent spacing)  $\Delta E$  為何？(4 分)
  - (三)當質量  $m$  增大，則鄰近二能階的間距  $\Delta E$  變寬或變窄？(4 分)
  - (四)當盒子體積  $V (= d^3)$  增大，則鄰近二能階的間距  $\Delta E$  變寬或變窄？(4 分)
- 二、(一)從總體 (global) (或宇宙導向 (Universe-oriented)) 的觀點，寫出熱力學第二定律的數學式 (4 分)
- (二)從局部 (local) (或體系導向 (system-oriented)) 的觀點，寫出熱力學第二定律的數學式 (5 分)
- 三、(一)寫出將熵  $S$  (entropy) 連結到微狀態總數  $W$  (number of microstate) 的波茲曼方程式 (Boltzmann equation)？(5 分)
- (二)將  $n_A$  莫耳的理想 A 氣體，(其體積  $V$  而分壓為  $P_A$ ) 與  $n_B$  莫耳的理想 B 氣體 (其體積  $V$  而分壓為  $P_B$ )，在定溫下混合，形成  $(n_A + n_B)$  莫耳的 A+B 混合物，(其壓力為  $P_A + P_B$ ，但體積仍為  $V$ )，試問混合熵  $\Delta S_{\text{mix}} = ?$  (5 分)
- (三)用波茲曼方程式解釋(二)的結果？(5 分)
- 四、1 莫耳理想氣體，遵守  $PV = RT$  之狀態方程式 ( $P =$  壓力， $V =$  體積， $R =$  氣體常數， $T =$  絕對溫度)，從溫度  $T_1$ ，體積  $V_1$ ，壓力  $P_1$  起點 ( $T_1, V_1, P_1$ )，經絕熱可逆膨脹 (adiabatic reversible expansion) 到溫度  $T_2$ ，體積  $V_2$ ，壓力  $P_2$  的終點 ( $T_2, V_2, P_2$ ) (其中  $V_2 > V_1$ )，求：
- (一)體系的熵 (system entropy)  $\Delta S_{\text{sys}} = ?$  (5 分)
  - (二)周界的熵 (surrounding entropy)  $\Delta S_{\text{surr}} = ?$  (5 分)
  - (三)總熵 (total entropy)  $\Delta S_t = ?$  (5 分)
- 五、計算  $\text{H}_2\text{O} (l, 100^\circ\text{C}, 1 \text{ bar}) = \text{H}_2\text{O} (g, 100^\circ\text{C}, 1 \text{ bar})$  之  $\Delta G_m^0 = ?$  (J/mol) (5 分)

(請接背面)

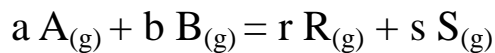
97 年公務人員特種考試警察人員考試及  
97 年公務人員特種考試關務人員考試

全一張  
代號：50770 (背面)

試題

等 別：三等考試  
類 科：化學工程  
科 目：物理化學（包括化工熱力學）

六、在淨功  $= 0$ ，即  $W_{\text{net}} = 0$  條件下，對於下列氣相的化學反應：



(一) 在那種總體準則 (global criteria) 下，反應可自然發生？(5 分)

(二) 在溫度固定 ( $T = \text{constant}$ )，壓力固定 ( $P = \text{constant}$ ) 下，在那種局部準則 (local criteria) 下，反應可自然發生？(5 分)

(三) 在溫度固定 ( $T = \text{constant}$ )，體積固定 ( $V = \text{constant}$ ) 下，在那種局部準則 (local criteria) 下，反應可自然發生？(5 分)

七、阿倫尼亞斯方程式  $k = A_1 e^{-E_a/RT}$  (Arrhenius equation) (其中  $k =$  速率常數， $A_1 =$  碰撞頻率因子 (collision frequency factor) 或指數前項因子 (pre-exponential factor)， $R =$  氣體常數， $T =$  絕對溫度， $E_a =$  活化能)

(一) 解釋何謂活化能 ( $E_a$ ) = ? (4 分)

(二) 解釋  $e^{-E_a/RT}$  的物理意義？(4 分)

(三) 溫度  $T$  固定，在體積  $V$  內， $N_A$  個質量  $m_A$ ，半徑  $r_A$ ，其平均速度  $\bar{u}_A$  的  $A$  氣體與  $N_B$  個質量  $m_B$ ，半徑  $r_B$ ，其平均速度  $\bar{u}_B$  的  $B$  氣體碰撞，求碰撞頻率因子  $A_1 = ?$  (8 分)

八、一化學反應，其速率常數在  $30^\circ\text{C}$  為  $20^\circ\text{C}$  的兩倍，求活化能為多少？(9 分)