

類 科：化學工程

科 目：物理化學（包括化工熱力學）

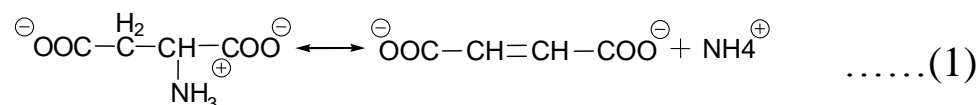
考試時間：2小時

座號：\_\_\_\_\_

※注意：(一)可以使用電子計算器，須詳列解答過程。

(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、天門冬氨酸 (aspartic acid) 進行脫氨基作用 (deamination) 可由反應(1)式表之



它為一種被 aspartase 酵素催化之可逆反應，對 D,L-aspartic 酸在適當溫度範圍，其平衡常數，可用方程式(2)式表之

$$\log K_{D,L} = 8.188 - \frac{2315.5}{T} - 0.01025T \quad \text{.....(2)}$$

(一)求 25°C， $\Delta G^{\circ} = ?$  (kcal / mol)。(5分)(二)推導  $\Delta H^{\circ}$  隨著溫度變化的方程式。(cal / mol)。(5分)(三)求 25°C， $\Delta H^{\circ} = ?$  (kcal / mol)。(5分)(四)求 25°C， $\Delta S^{\circ} = ?$  (cal / mol-K)。(5分)

二、1 莫耳理想氣體遵守  $PV = RT$  的狀態方程式 (equation of state)，而  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ ，此氣體從  $(T_1, V_1, P_1)$  經絕熱可逆膨脹 (adiabatic reversible expansion) 到  $(T_2, V_2, P_2)$ ， $(V_2 > V_1)$ ，試寫出 3 個 Poisson 定律 (three Poisson laws)：

(一) P, V 關係式 = ? (以 P, V,  $\gamma$  表之)。(3分)(二) T, V 關係式 = ? (以 T, V,  $\gamma$  表之)。(3分)(三) T, P 關係式 = ? (以 T, P,  $\gamma$  表之)。(3分)

三、1 莫耳單原子理想氣體從 STP (0°C, 1 atm, 22.4 liter) 經等溫不可逆膨脹到 44.8 liter，在此條件下其功  $W = 100$  cal，求  $\Delta S_{\text{sys}} = ?$   $\Delta S_{\text{surr}} = ?$   $\Delta S_t = ?$

(in cal / K)，其中  $W = \int P_{\text{ex}} dV$ 。(12分)

四、對於一個連續的一階反應 (first order reaction)  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ ，其中  $k_1$ 、 $k_2$  為速率常數， $t = 0$ ， $[A] = [A]_0$ ； $[B] = [C] = 0$ ，

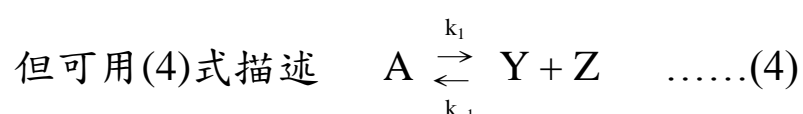
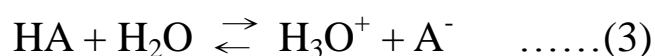
(一)求在任何時間時， $[A] = ?$   $[B] = ?$   $[C] = ?$  即  $[A]$ ， $[B]$ ， $[C]$  之真正解為何？(9分)(二)利用穩定狀態 (steady state) 條件，即  $d[B]/dt = 0$ ，求  $[A] = ?$   $[B] = ?$   $[C] = ?$ 即  $[A]$ ， $[B]$ ， $[C]$  之 steady state 解為何？(7分)

(請接背面)

類 科：化學工程  
科 目：物理化學（包括化工熱力學）

- 五、(一)寫出將微觀 (micro-states) 之量子世界連結到巨觀 (macro-states) 之熱力學世界的方程式為何？(8分)  
(二)前進變數  $\varepsilon$  (extent of reaction) 如何將熱力學與動力學連結在一起？(8分)

六、弱酸 HA 依方程式(3)解離



速率常數  $k_1, k_{-1}$  沒辦法用傳統方法量測，但可用 T-jump 之技術測得。證明鬆弛時間 (relaxation time)  $\tau$  可用

$$\tau = \frac{1}{k_1 + 2k_{-1}X_e} \text{ 表之}$$

其中  $X_e$  是 Y, Z 離子在平衡時之濃度。(15分)

七、中和反應  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  之速率常數是  $1.3 \times 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,

(一)若  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 0.1 \text{ M}$ ，試計算中和反應半衰期  $t_{1/2} = ?$  (sec)。(6分)

(二)若  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{ M}$ ，試計算中和反應半衰期  $t_{1/2} = ?$  (sec)。(6分)

註：普朗克常數 (Planck constant)  $h = 6.626 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}$

波茲曼常數  $k_B = 1.38 \times 10^{-16} \text{ erg / deg}$

氣體常數 (gas constant)  $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$   
 $= 1.987 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$