

類 科：專利師
科 目：物理化學
考試時間：2 小時

座號：_____

※注意：(一)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。
(二)可以使用電子計算器，但需詳列解答過程。

- 一、1 莫耳真實氣體遵守 $PV = RT + BP$ 的狀態方程式 (equation of state)，且 C_V 與溫度無關， B 是正常數，已知 $C_p = C_V + R$
- (一) 此氣體從 (T_1, P_1) 經絕熱可逆膨脹 (adiabatic reversible expansion) 到 (T_2, P_2) 求 $\Delta E = ?$ $\Delta H = ?$ (4 分)
- (二) 此氣體從 (T_1, P_1) 經絕熱自由膨脹 (adiabatic free expansion) 到 (T_2, P_2) 求 $\Delta E = ?$ $\Delta H = ?$ (4 分)
- (三) 此氣體從 (T, P_1) 經等溫自由膨脹 (isothermal free expansion) 到 (T, P_2) 求 $\Delta E = ?$ $\Delta H = ?$ (4 分)
- (四) 此氣體從 (T, P_1) 經等溫可逆膨脹 (isothermal reversible expansion) 到 (T, P_2) 求 $\Delta E = ?$ $\Delta H = ?$ (4 分)
- 二、(一) 將 0.5 莫耳理想 A 氣體 (其體積 V ，而分壓 P) 與 0.5 莫耳理想 B 氣體 (其體積 V ，分壓為 P)，在定溫下混合形成 1 莫耳的 A + B 混合物，如下圖所示。求圖中 $\Delta S_1 = ?$; $\Delta S_2 = ?$; $\Delta S_3 = ?$ (12 分)

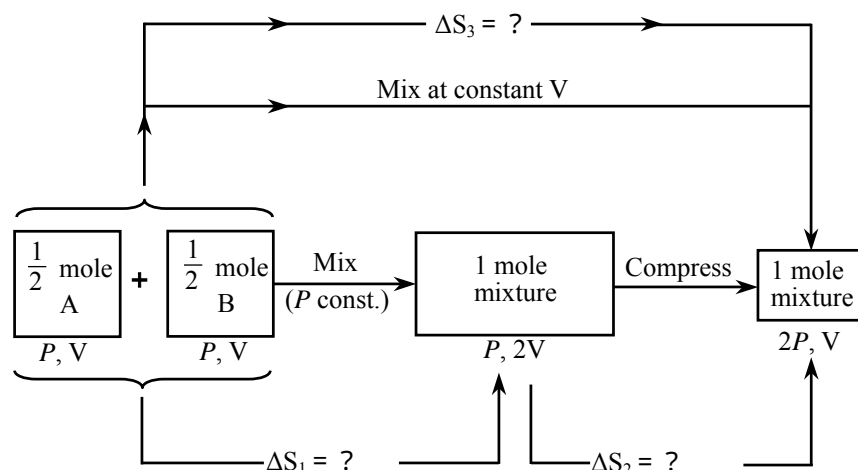
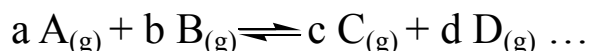


Fig. Entropy change upon mixing $\frac{1}{2}$ mole A and $\frac{1}{2}$ mole B (at constant T) to give 1 mole mixture.

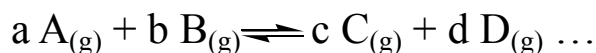
(二) 請解釋上式(一)中求得 ΔS_3 之值，代表物理意義為何？(4 分)

三、對於下列氣體的反應，以反應式 表示



如果在某一熱力學條件下此反應 Gibbs 自由能改變 (change of Gibbs free energies of the reaction)， $\Delta G = 0$ ，反應式 在何種狀態？(9 分)

四、在淨功 = 0 即 $W_{net} = 0$ ，且壓力 (P) 及溫度 (T) 固定的條件下，對於下列氣體的化學反應，以反應式 表示



(一) 寫出反應，依反應式 由左向右自然發生，其條件為何？請用化學位能 μ_i ($i = A, B, C, D$) 表示？(6 分)

(二) 寫出反應，依反應式 達到平衡時，其條件為何？請用化學位能 μ_i ($i = A, B, C, D$) 表示？(6 分)

(請接背面)

類 科：專利師
科 目：物理化學

五、Boltzmann 分佈公式為

$$\frac{n_i}{N} = g_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right)$$

而 n_i 是第 i 個能階的粒子數， N 為總粒子數， g_i 為簡併度， ϵ_i 為第 i 個能階的能量， k_B 為 Boltzmann 常數， T 為絕對溫度。

將粒子分配於非簡併能階 (nondegenerate)，且能階間距一樣，且將最低能階能量定為 0，則粒子分割函數 q (particle partition function)，其為沒單位 (dimensionless) 之常數， $q \geq 1$ 。

(一) 當 $q \approx 1$ 它告訴我們何種物理意義？(5 分)

(二) 當 $q \gg 1$ ，它又告訴我們何種物理意義？(5 分)

六、雙原子分子轉動能階公式為

$$E_J = \frac{J(J+1)h^2}{2I}$$

而 J 為轉動量子數， I 為轉動慣量。

$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 的最低微波吸收頻率 (microwave absorption frequency) 為 115271 MHz

(一) 計算 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 之鍵長為多少 (用 Å 表示之)？(5 分)

(二) 預測 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 之下兩個比最低頻率高的微波吸收頻率 (the next two lowest microwave absorption frequencies) 為多少？(5 分)

(三) 在 25°C，計算 (在 $J=1$ 能階的粒子數) 與 ($J=0$ 能階的粒子數) 之比值？

(Calculate the ratio of the $J=1$ population to $J=0$ population) (5 分)

七、對於兩並行反應 (parallel reactions) $A \xrightarrow{k_1} B$ (其活化能 E_1)，及 $A \xrightarrow{k_2} C$ (其活化能 E_2)，證明 A 消失反應的活化能 E' ，用活化能 E_1 及 E_2 表示為：(10 分)

$$E' = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k_1 + k_2}$$

八、(一) 求出下列反應機構的速率表示式 (rate expressions)



B 的濃度遠小於 A, C, D 的濃度，穩定態 (steady state) 近似法可用來求出速率定律 (rate law) (4 分)

(二) 證明在高壓下，此反應為 1 級方程式 (first-order equation) (4 分)

(三) 在低壓下，此反應為 2 級方程式 (second-order equation) (4 分)

(註一：普朗克常數 (Planck constant) $h = 6.626 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}$

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

(註二： $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = -P + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ ； $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$)