

類 科：化學工程

科 目：物理化學（包括化工熱力學）

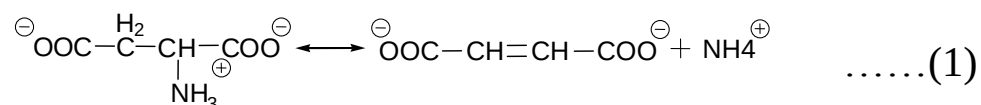
考試時間：2 小時

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 ΔH° 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, γ 表之)。(3 分)(二) T, V 關係式 = ? (以 T, V, γ 表之)。(3 分)(三) T, P 關係式 = ? (以 T, P, γ 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)

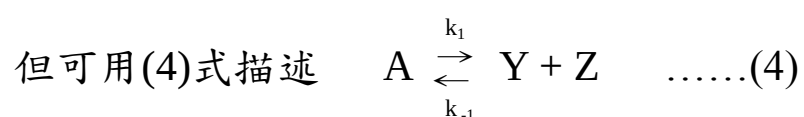
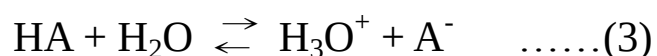
類 科：化學工程

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 ε (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) τ 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 $t_{1/2} = ? \text{ (sec)}$ 。(6 分)

(二)若 $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{ M}$ ，試計算中和反應半衰期 $t_{1/2} = ? \text{ (sec)}$ 。(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) $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
 $= 1.987 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$