

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、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，且 $V_2 > V_1$ ，已知 $C_p = C_v + R$ ，而體系的熵 (system entropy) ΔS_{sys} ，周界的熵 (surrounding entropy) ΔS_{surr} ，總熵 (total entropy) ΔS_t ：

(每小題 6 分，共 24 分)

(一)此氣體從 (T_1, V_1) 經絕熱可逆膨脹 (adiabatic reversible expansion) 到 (T_2, V_2) ，求：

$$\Delta S_{\text{sys}} = ? \quad \Delta S_{\text{surr}} = ? \quad \Delta S_t = ?$$

(二)此氣體從 (T_1, V_1) 經絕熱自由膨脹 (adiabatic free expansion) 到 (T_2, V_2) ，求：

$$\Delta S_{\text{sys}} = ? \quad \Delta S_{\text{surr}} = ? \quad \Delta S_t = ?$$

(三)此氣體從 (T, V_1) 經等溫自由膨脹 (isothermal free expansion) 到 (T, V_2) ，求：

$$\Delta S_{\text{sys}} = ? \quad \Delta S_{\text{surr}} = ? \quad \Delta S_t = ?$$

(四)此氣體從 (T, V_1) 經等溫可逆膨脹 (isothermal reversible expansion) 到 (T, V_2) ，求：

$$\Delta S_{\text{sys}} = ? \quad \Delta S_{\text{surr}} = ? \quad \Delta S_t = ?$$

二、(一)寫出連結速率常數 k 及活化能 E_a 之阿倫尼亞斯方程式 (Arrhenius equation)。(4 分)

(二)在一個平衡系統 (equilibrium assumption)，R.C. Tolman 如何定義活化能 E_a ？(4 分)(三)在實驗上怎樣量測活化能 E_a ？(4 分)

三、溫度 T ，分子量 M 之分子在 n 度空間運動，其速率分布滿足馬克斯威分布 (Maxwell distribution)。

(一) $n=3$ (三度空間)，求：(1.~3.各 3 分，共 9 分)1. 最大機率速率 (the most probable speed) $C_{\text{max}} = ?$ 2. 平均速率 (the average speed) $\langle C \rangle = ?$ 3. 方均根速率 (the root-mean-square speed) $C_{\text{rms}} = ?$ (二) $n=2$ (二度空間)，求：(1.~3.各 3 分，共 9 分)1. $C_{\text{max}} = ?$ 2. $\langle C \rangle = ?$ 3. $C_{\text{rms}} = ?$

(請接背面)

類 科：化學工程

科 目：物理化學（包括化工熱力學）

四、對下列氣體的反應，以反應式(1)表示： $a A_{(g)} + b B_{(g)} = c C_{(g)} + d D_{(g)} \dots (1)$ ，則：

(一)在體積 V ，如何用前進變數 ε (extent of reaction or progress variable)，來定義反應式(1)的化學反應速率？(5分)

(二)在淨功 $=0$ ，即 $W_{\text{net}}=0$ ，且壓力 (P) 及溫度 (T) 固定的條件下，如何用前進變數 ε (extent of reaction or progress variable)，來定義反應式(1)之反應位能 $\Delta \bar{G}$ (reaction potential or reaction Gibbs energy, reaction free energy)？並用化學位能 μ_i ($i=A, B, C, D$) 寫出其 $\Delta \bar{G}$ (reaction potential)？(7分)

(三)在 $W_{\text{net}}=0$ 且 $T, P=\text{constant}$ 條件下，請用化學位能 μ_i ($i=A, B, C, D$) 寫出反應式(1)由左向右自然發生的條件為何？(5分)

五、(一)將 4 個波色子球 (bosons) 投入 2 個盒子，有多少排列方法？(5分)

(二)將 4 個費米子球 (fermions) 投入 2 個盒子，有多少排列方法？(5分)

(三)用波茲曼方程式 (Boltzmann equation) 解釋為何：

$\bar{S}(\text{iso-C}_4\text{H}_{10}, \text{liquid}) (=70 \text{ eu}) < \bar{S}(\text{n-C}_4\text{H}_{10}, \text{liquid}) (=74 \text{ eu})$ ？(5分)

六、(一)在卡諾循環 (Carnot cycle) 中，計算由高溫 100°C 的熱槽拿 100 J 的能量轉到低溫 0°C 熱槽之 $\Delta S_t (\text{J/K})$ ？(7分)

(二)多少能量可轉換為提重物所作的功，而不違反熱力學第二定律，即求 $W_{\text{max}}=?$ (7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) $R=8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
 $=1.987 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$