

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、0.5 莫爾的理想氣體在一個溫度維持在  $25^{\circ}\text{C}$  之活塞容器中，其體積由 10 公升膨脹至 20 公升，如果此膨脹過程為可逆反應。(下列各小題需列出算式)

(每小題 5 分，共 25 分)

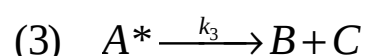
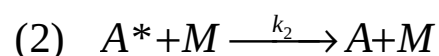
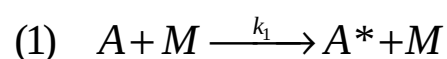
(一)試問該氣體其熵 (entropy) 的變化是多少 ( $\Delta S$ ) ?(二)試問環境 (surroundings) 熵的變化是多少 ( $\Delta S_{\text{surr}}$ ) ?

如果上述膨脹過程為不可逆反應，例如將活塞容器放置在外太空中（外太空壓力近似為零）。

(三)試問該氣體其熵的變化是多少 ( $\Delta S$ ) ?(四)試問環境熵的變化是多少 ( $\Delta S_{\text{surr}}$ ) ?

(五)利用熱力學定理來說明上述可逆與不可逆反應。

二、許多自分解反應，其反應一般可以寫成  $A_{(g)} \longrightarrow B_{(g)} + C_{(g)}$ 。此類反應之級數 (order) 常隨氣體壓力而改變。在高壓時為一級反應，在低壓時為二級反應。Lindemann 提出下列之反應機制：



其中  $M$  是代表反應系統中之不參與反應之惰性氣體，而  $A^*$  代表  $A$  與  $M$  碰撞後， $A$  分子產生具有較高的分子內振動能量。試利用此反應機制推導出其速率方程式，並且分析在高壓與低壓時之反應級數。(20 分)

三、極限莫爾導電率 (limiting molar conductivity) 為當電解質溶液濃度趨近於零的時候之莫爾導電率。現今有  $\text{KCl}$ ， $\text{KNO}_3$ ， $\text{AgNO}_3$  三種水溶液之極限莫爾導電率分別為 14.99, 14.5, 13.34  $\text{mS} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$ ，試求  $\text{AgCl}$  水溶液之極限莫爾導電率。(15 分)

四、一個自由電子在一度空間  $x$  軸方向運動，它的波函數可以用  $e^{-ikx}$  表示，其中  $k = 5 \text{ nm}^{-1}$ ，試利用動量運算元  $\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}$  與能量運算元  $\hat{E} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$ ，計算這個電子的動量與能量。(其中普朗克常數  $\hbar = 1.0546 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ，電子的質量  $m = 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$ ) (20 分)

五、 $A$  與  $B$  形成理想溶液。當  $A/B$  混合溶液系統之蒸汽壓力為 0.605 bar 時，此時  $A$  物質在氣相與液相之莫爾分率分別為  $y_A = 0.36$  及  $x_A = 0.70$ 。利用上述之條件，試計算  $A$  與  $B$  純物質之飽和蒸汽壓力。(20 分)