

等 別：薦任
 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。

常數： $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ， $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ， $g = 9.8 \text{ m s}^{-2}$

一、粒子被限制在一個一度空間的位能能量井，當 $0 < x < L$ ， $V(x) = 0$ ；而在其他位置， $V(x) = \infty$ 。量子力學描述粒子運動的波函數 Ψ 所對應的動能，與位能 V 及總能量 E

的關係稱為薛丁格爾 (Schrödinger) 方程式： $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V(x)\Psi = E\Psi$ ， $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ， m

為粒子的質量。藉由此方程式的解，也就是稱為所謂的波函數 Ψ ，可以計算粒子的物理量或此物理量的期待值 $\langle \hat{\Omega} \rangle$ ，如下： $\langle \hat{\Omega} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \hat{\Omega} \Psi dx$ ，其中 $\hat{\Omega}$ 代表某一種物理量的數學運算因子。(20 分)

(一)波恩 (Born) 對 Ψ 的物理意義的解釋：粒子在某一位置上出現的機率，與那個位置上 $|\Psi|^2$ 的值成正比。因為總機率等於 1，所以當 $\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dx = 1$ 時，稱為標準化的波函數 Ψ 。藉由位能井所決定的邊界條件，以及積分公式 $\int \sin^2 ax dx = \frac{1}{2}x - \frac{1}{4a} \sin 2ax + C$ ，求標準化後之特殊解 Ψ 。

(二)已知動量的運算因子是 $\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$ ，利用標準化的波函數，求動量的期待值 $\langle \hat{p} \rangle$ ，並說明所得到的值的物理意義。(三角恆等式 $\sin 2A = 2 \sin A \cos A$)

二、假設化學反應的莫耳活化能為 E_a ，化合物分子的能階 ε ，當 $N_{av} \varepsilon > E_a$ 時 (N_{av} 為亞佛加德羅常數)，化合物才會發生反應。波茲曼分布 (Boltzmann distribution) 描述

分子能量的分布現象，其數學關係為 $\frac{n_i}{N} = \frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_i e^{-\varepsilon_i/kT}}$ ，能階 ε_i 的分子數量為 n_i ， N 為

總分子數， k 為波茲曼常數。依據波茲曼分布的關係，推導化學反應速率常數 k 與溫度 T 的關係，所謂阿雷尼斯定律 (Arrhenius law)： $k = Ae^{-E_a/RT}$ ，並說明其物理意義。(20 分)

(請接背面)

等 別：薦任
類 科：化學工程
科 目：物理化學（包括化工熱力學）

三、已知熱力學的第一定律，內能 U (internal energy) 的微分變化量 $dU = dq + dw$ ；第二定律，熵 S (entropy) 的微分變化量 $dS = \frac{dq_{rev}}{T}$ 。考慮一個封閉 (closed) 系統，如果其中的 dw 項，只有因為系統體積變化，而與外界環境產生機械能量往來（也就是功），此外沒有其他形式的功。（20分）

(一)根據熱焓 $H = U + PV$ 與自由能 $G = H - TS$ 的定義，推導 $dG = -SdT + Vdp$ 。

(二)已知熱焓可以表示成溫度與壓力的函數，也就是 $H = H(T, P)$ 。當系統壓力與外界壓力相等時，定義系統在定壓下的熱容量為 $C_p \equiv \left(\frac{dq}{dT}\right)_p$ ，證明 $C_p = \left(\frac{dH}{dT}\right)_p$ 。

(三)如果系統是理想氣體，證明 $dS = \frac{C_p}{T} dT - \frac{nR}{p} dp$ 。

四、2 莫耳的理想氣體， $C_{p,m} = 29.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ，溫度 57°C ，壓力 5 bar，經由等溫、不可逆的膨脹。體積變化的過程中，外界壓力為恆壓 $p_{\text{external}} = 1 \text{ bar}$ ，外界溫度與系統差 10°C ，也就是說 $|T - T_{\text{surrounding}}| = 10^\circ\text{C}$ 。系統最後壓力為 1 bar，計算此一變化過程的 q ， w ，系統內能、熱焓與熵的變化量 ΔU 、 ΔH 與 ΔS ，外界環境的 $\Delta S_{\text{surrounding}}$ ，以及整個全體的 ΔS_{total} 。（20分）

五、已知化學反應 $\text{Zn(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightarrow \text{ZnO(s)} + \text{H}_2\text{(g)}$ ，在溫度 1280 K 的標準反應自由能為 $\Delta_r G^\circ = +33 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。如果此化學反應熱焓在溫度 920 K 到 1600 K 之間，大約保持為定值， $\Delta_r H^\circ = +224 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。（20分）

(一)計算溫度為 1280 K 時的反應平衡常數。

(二)計算當反應平衡常數開始大於 1 時的溫度。