

## 98 年公務人員高等考試三級考試試題

代號：35960 全一張  
(正面)

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、在簡化的一度空間中，量子力學所描述的粒子運動的波函數  $\Psi$  所對應的動能，與位能  $V$  及總能量  $E$ ，在與時間無關的情形下，其關係是所謂的薛丁格爾 (Schrödinger) 方程式，寫成：

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V(x)\Psi = E\Psi, \text{ 其中 } \hbar = \frac{h}{2\pi}, m \text{ 為粒子的質量。而波函數 } \Psi,$$

依據波恩 (Born) 的解釋，在某一位置上  $|\Psi|^2$  的值與粒子在那個位置上出現的機率成正比。因此，如果粒子可以存在的空間是限制在  $0 < x < L$ ，那麼  $\Psi(0) = 0, \Psi(L) = 0$ ；

而且經過標準化後的波函數  $\Psi$ ， $\int_0^L |\Psi|^2 dx = 1$ ，也就是總機率等於 1。

現在假設位能  $V(x) = 0$

(一)經由解薛丁格爾方程式，證明粒子的能量  $E$  在有限的空間中被量子化 (quantized) (10 分)

(二)利用對波函數的標準化，計算出波函數  $\Psi(x)$  在  $x = L/2$  位置的值。(已知三角函數  $\cos 2A = 1 - 2\sin^2 A$ ，常數： $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ， $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ， $g = 9.8 \text{ m s}^{-2}$ ) (10 分)

二、波茲曼分布 (Boltzmann distribution) 描述能量的分布現象，寫出數學關係為何？並說明其物理意義為何？這種現象或結果，有那些最基本的前提條件？(20 分)

三、熱力學的第一定律是在描述一個物質系統的內能  $U$  (internal energy) 與外界環境的能量交換的關係： $U = q + w$ 。

(一)本質上，內能  $U$  所包含的物理上的意義為何？(8 分)

(二)如果將內能的微分變化量  $dU$ ，表示成為跟物質系統本身的可量度的物理量 (例如溫度、壓力、體積、折射率、膨脹係數...等) 的關係，請寫出對應的數學關係，並說明對應於前一小題(一)中的物理意義。(6 分)

(三)一個裝有 1 mole 氣體的盒子，溫度  $25^\circ\text{C}$ 、壓力 1 bar，而另外一個以速度 100 m/s 運動中的盒子也同樣裝有 1 mole 的氣體，溫度  $25^\circ\text{C}$ 、壓力 1 bar，試分別依據前面兩小題的物理意義以及數學關係，說明並比較兩個盒子裡氣體內能的大小。(6 分)

四、藉由總壓力的測量，分析碘  $\text{I}_2$  的分解，實驗數據如下：

T / K	973	1073	1173
100*p / bar	6.244	7.50	9.18
100*W <sub>I</sub> / g	6.271	6.232	6.184

其中  $W_I$  是容器中所有的碘 (包含碘分子與碘原子) 的總重，容器的體積為  $342.68 \text{ cm}^3$ ，碘原子的原子量為  $126.9 \text{ g/mol}$ 。

(一)求各個溫度下，碘分子  $\text{I}_2$  的分解率  $\alpha$ ，以及熱力學平衡常數  $K$ 。(10 分)

(二)假設分解反應的標準熱焓  $\Delta_r H^\circ$  (standard enthalpy of dissociation) 接近於常數，利用熱力學平衡常數的 van't Hoff 方程式，求  $\Delta_r H^\circ$ 。(10 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、有氮氣 14 g，原來的溫度為 298 K，壓力為 2 bar，此物質系統經由絕熱、不可逆的膨脹。體積變化的過程中，外界壓力為恆壓  $p_{\text{external}} = 1 \text{ bar}$ ，系統最後體積為 9.29 升。計算此一變化過程前後的系統內能的變化量  $\Delta U$ ，熵 (entropy) 的變化量  $\Delta S$ ，外界環境的熵變化量  $\Delta S_{\text{surrounding}}$ ，以及整個全體的熵變化量  $\Delta S_{\text{total}}$ 。假設氮氣接近理想氣體，且它的莫耳熱容量  $C_p = 28.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 。（20 分）