

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、有 2 莫耳理想氣體，其中 1 莫耳氣體的壓力為 2 bar，溫度為 25°C；另外 1 莫耳氣體，壓力 0.5 bar，溫度同樣是 25°C。互相混合後，假設總體積不變。計算：
- (一)混合後氣體的壓力、溫度。(10 分)
- (二)混合熵 ΔS_{mix} 、混合焓 ΔH_{mix} 、混合 Gibbs 能量 ΔG_{mix} 。(10 分)
- 二、氮氣視為理想氣體，假設莫耳熱容量為常數 $C_p = 29.1 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ，從 300 K，2 bar 的起始狀態，經過絕熱的壓縮機，假設是可逆過程。再經過定壓的熱交換器，最後溫度與壓力分別為：300 K，8 bar。計算：
- (一)每莫耳氣體的 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 。(10 分)
- (二)每莫耳氣體所需的 Q 、 W_{shaft} 。(10 分)
- 三、假設水從液態氣化成水蒸氣，莫耳熱容量的差為常數 $\Delta C_{p, \text{vaporization}} = C_{p, \text{vapor}} - C_{p, \text{liquid water}} = -41.9 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 。從一莫耳液態水，在溫度為 90°C，氣化成為一莫耳溫度為 90°C 水蒸氣。
- (一)計算 $\Delta S_{\text{vaporization}} = S_{\text{vapor}} - S_{\text{liquid water}}$ 、 $\Delta S_{\text{surrounding}}$ 、 ΔS_{total} 。
- 已知在 100°C 時， $\Delta H_{\text{vaporization}} = 40.656 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。(10 分)
- (二)依據什麼？與如何說明？前述的氣化過程是可逆、不可逆、還是不會發生。(10 分)
- 四、粒子在沒有位能， $0 \leq x \leq L$ 的一度空間裡運動，波函數為：

$$\Psi_n = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin \frac{n\pi x}{L}$$

已知動量的運算子為：

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$$

利用下列不定積分公式：

$$\int \sin^2 ax \, dx = \frac{x}{2} - \frac{\sin 2ax}{4a} + C$$

分別計算：

- (一)動量的期待值 $\langle \hat{p}_x \rangle$ 。(10 分)
- (二)動量平方的期待值 $\langle \hat{p}_x^2 \rangle$ 。(10 分)

(請接背面)

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）

五、根據 Gibbs energy 的定義： $G = H - TS$ ，

(一)推導 Gibbs-Helmholtz 方程式：

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2} \quad (10 \text{ 分})$$

(二) $\text{CaCl}_2 \cdot \text{NH}_3(\text{s})$ 分解成 $\text{CaCl}_2(\text{s})$ 與 $\text{NH}_3(\text{g})$ ，假設標準反應熱焓，在 350~470 K 幾乎是常數， $\Delta_r H^\ominus = +78 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。已知在 400 K， $\text{CaCl}_2 \cdot \text{NH}_3(\text{s})$ 分解後達到平衡時，還有固體的 $\text{CaCl}_2 \cdot \text{NH}_3(\text{s})$ 存在， NH_3 的壓力為 1.7 kPa。推導出一個數學關係式，把 $\Delta_r G^\ominus$ 表示成溫度的函數。(10 分)