

國立臺灣科技大學
八十七學年度碩士班招生考試試題

所 別：纖維及高分子工程技術研究所 組別：高分子組

科目：物理化學

一、填空题（每格2分，不倒扣）

1. 一杯糖水，置於空氣中。此一體系之自由度為 (1) 。
2. 將1 mole H_2 和2 mole O_2 在 $25^\circ C$ ，1 atm下混合，其熵的變化 ΔS_m 為 (2) $J/^\circ K$ ，而自由能的變化為 (3) J 。
3. 將聚苯乙烯(PS)溶於苯中，可用來測定PS分子量。若已知溶液中含1 g/l之PS，而溶液在 $25^\circ C$ 之滲透壓為0.5 mmHg，則PS之分子量為 (4) 。
4. 苯的沸點為 $80.1^\circ C$ ，蒸發熱為30.76 kJ/mol，則在 $75^\circ C$ 時的飽和蒸氣壓為 (5) atm。
5. 已知在 $0^\circ C$ 時， H_2 的PV關係經驗式為
 $PV \approx RT + aP + bP^2$
 其中a、b為常數，P之單位為atm，V之單位為l/mol。則其活性為 (6) 。在等溫可逆壓縮過程(1→10 atm)所作的功為 (7) 。
6. 對於 $2NO_{2(g)} \rightleftharpoons N_2O_{4(g)}$ 的反應，在 $25^\circ C$ 、1 atm時，其平衡常數 $K_p = 1.274 \text{ atm}^{-1}$ 。
 則其反應自由能 ΔG° 為 (8) J/mol ，而平衡常數 K_c 為 (9) l/mol ，在平衡時， $NO_{2(g)}$ 的濃度為 (10) mol/l ？
7. 續上題。 $NO_{2(g)}$ 和 $N_2O_{4(g)}$ 的形成熱 ΔH_f° 分別為33.85、9.66 kJ/mol。則在 $30^\circ C$ ， K_p 為 (11) atm^{-1} ，而 NO_2 的平衡濃度為 (12) mol/l 。
8. 對於凡德瓦耳氣體， $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P =$ (13) ； $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T =$ (14) ； $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P =$ (15) 。
9. 對於一在 $25^\circ C$ 與 $75^\circ C$ 間操作之可逆Carnot engine，其效率為 (16) 。
10. 根據Clapeyron方程式，可預測液體的 (17) 隨溫度之變化。
11. 根據 (18) 定律，混合氣的總體積為各組成氣體的體積之和。
12. 水由 $25^\circ C$ 升至 $30^\circ C$ 時，其 $\Delta G =$ (19) J/mol ， $\Delta H =$ (20) J/mol ， $\Delta S =$ (21) $J/mol \cdot K$ 。
 ($C_p = 75 \text{ J/mol} \cdot K$ ，and $S = 0$ at $0^\circ C$)
13. 在室溫下，氫分子的動能約為氧分子的 (22) 倍。
14. 當甲烷($25^\circ C$ ，10atm)由煤氣筒中急速噴出到大氣中時，其自由能 $\Delta G =$ (23) J/mol 。
 ($C_p = 35.3 \text{ J/mol} \cdot K$)
15. 用同一精密天平測1 ml的水，在海面的重量比在高山上的 (24) (大小)。(同溫)
16. 濃度 0.1 m 之醋酸水溶液的沸點比同濃度糖水 (25) (高低)。

國立臺灣科技大學
八十七學年度碩士班招生考試試題

所 別：纖維及高分子工程技術研究所 組別：高分子組

科目：物理化學

二、填充題 (40分)

(每題4分，請將計算步驟寫於答案紙上。若因時間不足，能已列出最後正確數字的式子，但未算出答案者，仍給予分數)

- 1、濃度 $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ 的反丁烯二酸二鈉水溶液紫外光透射比 (transmittance) 為 19.2%。當濃度為 $1.75 \times 10^{-3} \text{ M}$ 時，在相同吸光池中，透射比 = _____。
- 2、一個理想彈性體 (受變形時僅有熵 (entropy) 改變，而焓 (enthalpy) 不變) 在 25°C 時懸重 100g。若懸重 200g 時，則瞬時的溫度 = _____。
- 3、某分子兩個能階 (energy level) 1 與 2 的能量為 $6.1 \times 10^{-21} \text{ J}$ 與 $8.4 \times 10^{-21} \text{ J}$ ，簡併度 (degeneracy) 均為 1，則 25°C 時能階 1 與 2 上分佈的粒子數比 = _____。(Boltzmann 常數 $= 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$)
- 4、在 25°C 氧氣的擴散係數 (diffusion coefficient, D) 為 $0.14 \text{ cm}^2/\text{s}$ ，則 125°C 時， $D =$ _____。(假設 25 至 125°C 時氧為理想氣體)
- 5、氣體化學吸附於一固體 (為單層吸附)，服從 Langmuir 公式。當氣體吸附平衡時分壓為 $1.29 \times 10^3 \text{ kPa}$ ，固體表面覆蓋率為 90%，當氣體平衡分壓為 5 kPa，則固體表面覆蓋率 = _____。
- 6、X 射線分析測知 Ni 晶體為面心緊密 (FCC) 堆積。晶胞 (unit cell) 長度 $= 249.2 \text{ pm}$ ，則 Ni 原子半徑 = _____。
- 7、以分子軌域 (molecular orbital) 理論解釋為何 NO 鍵能大於 NF 鍵能？_____。
- 8、過渡狀態理論 (transition-state theory) 建議溫度 T 時：
(化學反應速率常數) = (活化複體 (activated complex) 振動頻率) $\times$ _____。
- 9、 N_2O_5 分解為 NO_2 與 O_2 的反應速率常數為 $6.8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (70°C)，在 500 ml 容器中，0.5 mol N_2O_5 在反應 3 分鐘後， N_2O_5 其耳數 = _____。
- 10、HCl 偶極矩 (dipole moment) 為 1.03D ($1\text{D} = 3.33 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$)，H-Cl 鍵長為 $1.36 \times 10^{-10} \text{ m}$ ，此分子的離子性百分率 = _____。(1 電子電量 $= 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$)

三、計算證明題 (10分)

在烷類中 C-H 拉伸振動可模擬為 H 在一維位能井 (potential well) (盒子) 中運動，H 在長度 $= L$ 井中，波動函數 (wave function) Ψ 滿足 Schrödinger 方程式：

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}\Psi$$

此處 $E = \text{H 原子振動能量}$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (h = \text{Planck 常數} = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js})$$

國立臺灣科技大學
八十七學年度碩士班招生考試試題

所 別：纖維及高分子工程技術研究所 組別：高分子組

科目：物理化學

 $m = \text{H 原子質量}$ $x = \text{位置座標}$

(a) 寫出上述微分方程式的邊界條件 (boundary condition) (3分)

(b) 若此方程式解為 $E_n = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2mL^2}$ ($n = \text{量子數} = 1, 2, 3, \dots$; $\pi = 3.14159$) , 且對應波動函數 $\psi_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \left(\sin \frac{n\pi x}{L} \right)$ ($0 \leq x \leq L$) 。當 $n = 1$, 求 H 原子出現最大機率的位置。 (3分)(c) C-D 拉伸振動亦可以 D 在一維位能井中近似, 若 C-H 振動最低能量 $= 2.9 \times 10^{-20} \text{ J}$, 求 C-D 振動最低頻率。 (4分)