

國立臺灣科技大學

九十一學年度碩士班招生考試試題

系所組別：纖維及高分子工程系丁組

科目：物理化學

「1. 總分

100 分。2. 選擇題務必於答案卷內依序作答，在試題內作答者不予計分」

一、選擇題：每題 2 分，答錯倒扣 0.5 分

- 對於平衡中的蒸氣相與溶液相，下列何者最正確？
 - 溶液中的溶質濃度正比於其蒸氣相之分壓；
 - 各成分在蒸氣相的莫耳分率與液相中的莫耳分率相等；
 - 各成分的蒸氣相逸壓(fugacity)與液相逸壓相等；
 - 蒸氣相之分壓符合 Raoult's 定律。
- 對於理想溶液，下列何者有誤？
 - 混合熱 $\Delta H_{\text{mix}} = 0$ ；
 - 混合體積 $\Delta V_{\text{mix}} = 0$ ；
 - 混合自由能 $\Delta G_{\text{mix}} < 0$ ；
 - 混合熵 $\Delta S_{\text{mix}} = 0$ 。
- 有關理想氣體，下列何者為真？
 - 分子間作用為零；
 - 分子之間無碰撞；
 - 可描述臨界點；
 - 分子的速度正比於溫度。
- 在反應達到平衡時，關於自由能何者為真？
 - $\Delta G = \ln K$ ；
 - $\Delta G = 0$ ；
 - $\Delta G = \exp(K)$ ；
 - $\Delta G^0 = 0$ 。
- 混合時的過量(excess)自由能，何者為真？
(x_i = mole fraction of species i; γ_i = activity coefficient of species i)
 - $\Delta G^E = RT \sum x_i \ln(x_i)$ ；
 - $\Delta G^E = RT \sum x_i \ln(\gamma_i)$ ；
 - $\Delta G^E = RT \sum \ln(x_i)$ ；
 - $\Delta G^E = RT \sum \ln(\gamma_i)$ ；
- 對於純液之飽和蒸氣壓，下列何者正確？
 - 蒸氣壓 P_v 對絕對溫度 T 作圖為直線；
 - P_v 對 $(1/T)$ 作圖為直線；
 - $\log(P_v)$ 對 $(1/T)$ 作圖為直線；
 - $\log(P_v)$ 對 T 作圖為直線。
- 承上題，飽和蒸氣壓 P_v 與總壓力 P_t 之關係，何者正確？
 - P_v 對 P_t 作圖為直線；
 - P_v 對 $(1/P_t)$ 作圖為直線；
 - $\log(P_v)$ 對 $(1/P_t)$ 作圖為直線；
 - $\log(P_v)$ 對 P_t 作圖為直線。
- 對於溶液中溶質 i 之化學位能 μ_i ，其定義何者正確？
 - $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}$
 - $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,V,n_j}$
 - $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{H,S,n_j}$
 - $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j}$
- 有關於溶液的凝固點下降 ΔT_f ，何者為真？
 - ΔT_f 與溶質之體積分率 ϕ_2 成正比；
 - ΔT_f 與溶劑之重量分率 ϕ_1 成正比；
 - ΔT_f 與溶質之莫耳分率 x_2 成正比；
 - ΔT_f 與溶劑之莫耳分率 x_1 成正比；
- 下列何者不正確？
 - $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -P$ ；
 - $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$ ；
 - $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S$ ；
 - $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T$ 。



國立臺灣科技大學

九十一學年度碩士班招生考試試題

系所組別：纖維及高分子工程系丁組

科目：物理化學

11. 對於聚苯乙烯之甲苯溶液，及其平衡之蒸氣相，其自由度為

(a) 0 (b) 1 (c) 2 (d) 3

12. 對於溶液之混合，下列何者為真？

(a) $G = \sum_{i=1}^N G_i$; (b) $G = \sum_{i=1}^N \omega_i G_i$; (c) $G = \sum_{i=1}^N \phi_i G_i$; (d) $G = \sum_{i=1}^N x_i G_i$ 。其中 G_i 為部分莫耳自由能， ω_i 為重量分率， ϕ_i 為體積分率， x_i 為莫耳分率。

二、計算題：

在一聚合反應器中，以甲苯為溶劑，進行苯乙烯之聚合。以下為甲苯、苯乙烯在 30°C 之物性：

成分	P_{sat} (atm)	ρ (g/cm ³)	M_w
甲苯 (T)	0.050	0.87	92
苯乙烯 (S)	0.013	0.90	104

在反應開始之初，溶液為 50 wt% 之苯乙烯-甲苯溶液。假設此溶液為理想溶液。

- (a) 試求苯乙烯、甲苯在溶液中之莫耳分率 (4%)
 (b) 假設符合 Raoult's 定律，試求苯乙烯、甲苯在氣相之分壓 (4%)
 (c) 試求苯乙烯、甲苯在氣相之活性 (4%)
 (d) 假定活性係數 $\gamma_i = 1$ ，試求混合自由能 ΔG_m (4%)



國立臺灣科技大學

九十一學年度碩士班招生考試試題

系所組別：纖維及高分子工程系丁組

科目：物理化學

FUNDAMENTAL CONSTANTS

Constant	SI value
Gas constant	8.3145 J mol ⁻¹ K ⁻¹ 8.3145 m ³ Pa mol ⁻¹ K ⁻¹
Avogadro constant	6.02214 × 10 ²³ mol ⁻¹
Faraday constant	96485.3 C mol ⁻¹
Speed of light in vacuum	2.99792458 × 10 ⁸ m s ⁻¹
Planck constant	6.62608 × 10 ⁻³⁴ J s
Boltzmann constant	1.38066 × 10 ⁻²³ J K ⁻¹
Proton charge	1.602177 × 10 ⁻¹⁹ C
Electron rest mass	9.10939 × 10 ⁻³¹ kg
Proton rest mass	1.672623 × 10 ⁻²⁷ kg
Permittivity of vacuum	8.8541878 × 10 ⁻¹² C ² N ⁻¹ m ⁻²
Permeability of vacuum	4π × 10 ⁻⁷ N C ⁻² s ²
Gravitational constant	6.673 × 10 ⁻¹¹ m ³ s ⁻² kg ⁻¹

- 三. (9%) For a three-dimensional harmonic oscillator, $V = \frac{1}{2}k_x x^2 + \frac{1}{2}k_y y^2 + \frac{1}{2}k_z z^2$, where the three force constants k_x , k_y , k_z are not necessarily equal. (a) Write down the expression for the energy levels of this system. Define all symbols. (b)

Calculate the frequency of radiation emitted when a harmonic-oscillator of frequency $6.0 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ goes from the $v = 8$ to the $v = 7$ level.

- 四. (9%) (a) Show that the maximum in the radial distribution function of a ground-state hydrogenlike atom is at a/Z .

(b) Calculate the ionization potential in V of (a) He^+ .

TABLE

REAL HYDROGENLIKE WAVE FUNCTIONS FOR $n = 1$ AND $n = 2$

$$1s = \pi^{-1/2}(Z/a)^{3/2}e^{-Zr/a}$$

$$2s = \frac{1}{4}(2\pi)^{-1/2}(Z/a)^{3/2}(2 - Zr/a)e^{-Zr/2a}$$

$$2p_x = \frac{1}{4}(2\pi)^{-1/2}(Z/a)^{5/2}re^{-Zr/2a} \sin \theta \cos \phi$$

$$2p_y = \frac{1}{4}(2\pi)^{-1/2}(Z/a)^{5/2}re^{-Zr/2a} \sin \theta \sin \phi$$

$$2p_z = \frac{1}{4}(2\pi)^{-1/2}(Z/a)^{5/2}re^{-Zr/2a} \cos \theta$$

* 注意：填寫題務必在答案卷內依序作答，在試題上作答者不予計分。

五. Write the answers in blanks. 12% in total.

1. Let $E_1 = \pi$ - electron binding energy in ethylene
 $E_2 = \pi$ - electron binding energy in butadiene

Then the delocalization energy of a pi bond = _____.

2. The vibrational partition function of a H_2O molecule at 1500K is 1.35. The Vibrational partition function of a mole of H_2O is _____.

3. The wave function of H_2 is $\frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\psi_A + \psi_B)$ where ψ_A and ψ_B are the wave functions of orbitals in two H atoms, respectively. The definition of $S =$ _____.

4. The intermolecular forces between HCl molecules consist of three interactions : _____.



國立臺灣科技大學

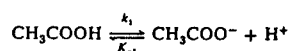
九十一學年度碩士班招生考試試題

系所組別：纖維及高分子工程系丁組

科 目：物理化學

六.

For aqueous acetic acid solutions at 25°C relaxation studies have yielded the k_1 and k_{-1} values of $7.8 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ and $4.5 \times 10^{10} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for the reaction



Calculate values for the relaxation time for (a) 1 M and (b) 0.01 M solutions.

(10%)

七.

The specific conductance of a 0.1 M KCl solution at 25°C is $1.289 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$. What are the conductance and the resistance of a conductance cell for which the electrodes have an effective area of 2.037 cm^2 and are separated by a distance of 0.531 cm?

(10%)

八.

The solar energy, averaged over 24 h, that reaches each square meter of the earth's surface is about 240 J. (a) Taking $\lambda = 500 \text{ nm}$, that is, $500 \times 10^{-9} \text{ m}$, as a typical wavelength, calculate the number of quanta that reach each square meter of the earth's surface. (b) The photosynthetic unit, the chloroplast, of a typical plant cell has a diameter of $4 \mu\text{m}$, that is, $4 \times 10^{-6} \text{ m}$. Assuming that the cell and the chloroplasts in the cell, are directly exposed to the sunlight reaching the earth's surface, how many quanta reach a chloroplast in the course of a day? How many, on the average, per second?

(10%)

