

## ตัวอย่างข้อสอบกลางภาค

วิชา 01403343 เคมีเชิงฟิสิกส์ IV

คณะศิลปศาสตร์และวิทยาศาสตร์ ม.เกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน

ผู้ออกข้อสอบ ปิติ ตรีสุกุล

ชื่อ-สกุล \_\_\_\_\_ เลขประจำตัว \_\_\_\_\_ คณะ/ชั้นปี \_\_\_\_\_

### คำชี้แจง

- ข้อสอบมี 3 ตอน คะแนนรวม 70 คะแนน คิดเป็น 35 %
- ตอนที่ 1 และ 3 เป็นอัตนัย ให้อธิบายหรือแสดงวิธีทำพร้อมแสดงคำตอบสุดท้ายให้ชัดเจนพร้อมหน่วยที่ถูกต้อง
- ตอนที่ 2 เป็นปรนัย ให้เลือกคำตอบที่ถูกต้องที่สุดและกาคำตอบในช่องที่เตรียมไว้ให้

**ตอนที่ 1** ตอบคำถามต่อไปนี้ *โดยต้องแสดงวิธีคำนวณหรืออธิบายเหตุผลประกอบ* (รวม 10 คะแนน)

1. ตอบคำถามต่อไปนี้ (4 คะแนน)

1.1 ไอออน  ${}_{29}^{53}\text{Cu}^{2+}$  เลขอะตอม = \_\_\_\_\_ จำนวนนิวตรอน = \_\_\_\_\_ จำนวนอิเล็กตรอน = \_\_\_\_\_

การจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น \_\_\_\_\_

1.2 NaOH 80 g เติมน้ำอีก 420 g ได้ สล. ที่มีความหนาแน่น 1.05 g/ml จงหาความเข้มข้นในหน่วย Molarity,

Molality และ Mole fraction

1.3 ปฏิกิริยา  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$  เกิดขึ้นเอง ได้หรือไม่ที่สภาวะมาตรฐาน (25 °C)

2. เคมีเชิงฟิสิกส์ประกอบด้วยหัวข้อหลัก ๆ 4 หัวข้อ ได้แก่ (2 คะแนน)

1) \_\_\_\_\_ ศึกษาเกี่ยวกับ \_\_\_\_\_

2) \_\_\_\_\_ ศึกษาเกี่ยวกับ \_\_\_\_\_

3) \_\_\_\_\_ ศึกษาเกี่ยวกับ \_\_\_\_\_

4) \_\_\_\_\_ ศึกษาเกี่ยวกับ \_\_\_\_\_

3. การระบุ state ของระบบมหัพภาค กำหนดโดย \_\_\_\_\_ (1 คะแนน)

การระบุ state ของระบบจุลภาค กำหนดโดย \_\_\_\_\_

4. จงอธิบายความหมายของคำต่อไปนี้ในวิชา statistical thermodynamics (3 คะแนน)

- 1) Weight
  
- 2) Dominating Configuration
  
- 3) Partition function
  
- 4) Method of Undetermined multiplier
  
- 5) Fluctuation
  
- 6)  $U(0)$
  
- 7) Extensive properties และ Intensive Properties
  
- 8) Residue Entropy

**คำตอบสำหรับตอนที่ 2**

I	ก	ข	ค	ง	II	ก	ข	ค	ง	III	ก	ข	ค	ง	IV	ก	ข	ค	ง	IV	ก	ข	ค	ง
1					5					9					13					17				
2					6					10					14					18				
3					7					11					15					19				
4					8					12					16					20				

**ตอนที่ 2** จงเลือกคำตอบที่ถูกต้องที่สุด ภาคำตอบในหน้า 2 (รวม 10 คะแนน)

1. ข้อใดเป็นสมบัติแบบ extensive
 

ก) พลังงานภายใน	ข) ความดัน	ค) อุณหภูมิ	ง) ความหนาแน่น
-----------------	------------	-------------	----------------
2. สารใดมี  $\Delta_f H^\circ = 0$ 

ก) Na (s)	ข) NH <sub>3</sub> (g)	ค) Li (g)	ง) H <sub>2</sub> O (s)
-----------	------------------------	-----------	-------------------------
3. ระบบประกอบด้วย 5 อนุภาค configuration ใดที่ W มากสุด

ก) {4,1,0,0,0}	ข) {3,0,2,0,0}	ค) {1,0,0,3,1}	ง) {2,1,1,1,1}
----------------	----------------	----------------	----------------
4. ระบบใดที่มีระดับพลังงานแบบ Uniform Energy Level

ก) Bohr's Hydrogen atom model	ข) Particle in a box
ค) Harmonic Oscillator	ง) Rigid Rotor
5. ระดับพลังงานของระบบ Particle in a box ขึ้นกับอะไร

ก) อุณหภูมิ	ข) ขนาดของกล่อง	ค) จำนวนอนุภาค	ง) มวลของกล่อง
-------------	-----------------	----------------	----------------
6. ถ้าระบบมีระดับพลังงานที่เป็นไปได้ 3 ระดับ (i=0,1,2) ที่อุณหภูมิสูงมาก ๆ ค่า  $p_1$  จะมีค่าเข้าใกล้ค่าใด

ก) 1.00	ข) 0.50	ค) 0.33	ง) 0.20
---------	---------	---------	---------
7. การหา configuration ที่มีค่า W สูงสุด **จำเป็นต้อง**พิจารณาเงื่อนไขใด

ก) 1st derivative = 0	ข) 1st & 2nd derivatives = 0
ค) 1st derivative = 0 และ 2nd derivative > 0	ง) 1st derivative = 0 และ 2nd derivative < 0
8. Dominating Configuration ต้องมีลักษณะอย่างไร

ก) อุณหภูมิคงที่	ข) มีค่า $\beta$ มากที่สุด
ค) มีค่า W มากสุด	ง) มีค่า $q$ เข้าใกล้ 1
9. หากระดับพลังงานเป็น  $\epsilon_j = \frac{jV}{hm}$  ข้อใดถูกต้อง

ก) ระดับพลังงานเป็นแบบ Uniform energy level	ข) $\epsilon_2 - \epsilon_1 > \epsilon_6 - \epsilon_5$
ค) $\epsilon_2 - \epsilon_1 < \epsilon_6 - \epsilon_5$	ง) ระดับพลังงานต่ำสุดคือ $\epsilon_1 = 0$
10.  $\Lambda$  คืออะไร มีหน่วยเป็นอะไร

ก) Partition function / ไม่มีหน่วย	ข) Thermal Wave function / K
ค) Thermal Wavelength / m	ง) Boltzmann constant / kg m <sup>2</sup>
11. ข้อใดถูกต้องที่สุดต้องเกี่ยวกับ  $\sum_i \epsilon_i dn_i = 0$ 

ก) พลังงานรวมเป็นศูนย์	ข) จำนวนอนุภาครวมเป็นศูนย์
ค) จำนวนอนุภาคในแต่ละระดับพลังงานไม่เปลี่ยนแปลง	ง) ค่าพลังงานรวมของระบบไม่เปลี่ยนแปลง



**ตอนที่ 3** ตอบคำถามต่อไปนี้โดยให้อธิบายหรือแสดงวิธีทำประกอบ (รวม 50 คะแนน)

1. จากสมการ  $d \ln W = \sum_i \left( \frac{\partial \ln W}{\partial n_i} \right) dn_i = 0$  (15 คะแนน)

1.1 ในการแก้สมการนี้ เราต้องการหาอะไร และค่าที่ได้มีความสำคัญอย่างไร

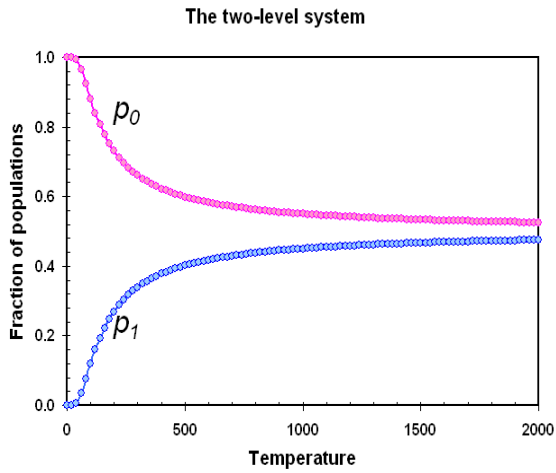
1.2 ในการแก้สมการนี้ มีเงื่อนไขใดที่ต้องเพิ่มเติมเข้าไป

1.3 จงพิสูจน์โดยละเอียดว่า  $\frac{\partial(N \ln N)}{\partial n_i} = \ln N + 1$

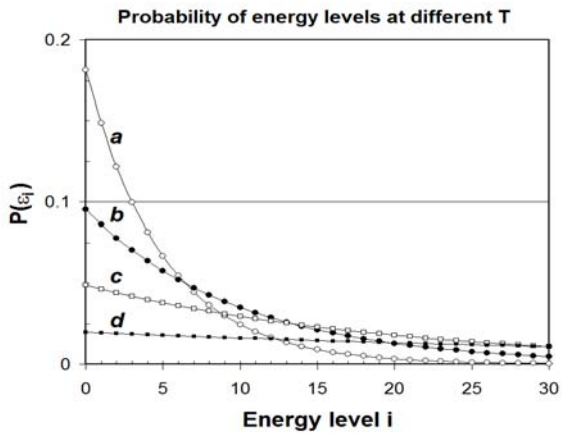
1.4 จงพิสูจน์ว่า  $\frac{n_i}{N} = \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta \epsilon_i}}$  โดยเริ่มต้นจากสมการข้างต้นและเงื่อนไขที่ใช้ต้องเพิ่มเติม

(คะแนนจะได้ตามความละเอียดของการพิสูจน์)

2. อธิบายกราฟโดยละเอียด และอธิบายว่าเมื่ออุณหภูมิเข้าใกล้  $\infty$  ค่า  $p_1$  จะมีค่าเข้าใกล้ค่าใด (5 คะแนน)



3. พิจารณากราฟของระบบที่มีระดับพลังงานแบบ uniform ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน 4 อุณหภูมิ (5 คะแนน)



- 3.1 อธิบายกราฟโดยละเอียด ให้ระบุด้วยว่ากราฟเส้นใด สอดคล้องกับอุณหภูมิต่ำสุด
- 3.2 อธิบายว่าหาก  $\Delta E$  มีค่าลดลงจะส่งผลต่อกราฟอย่างไร



8. จาก  $E = -\frac{N dq}{q d\beta}$  จงพิสูจน์ว่าสำหรับระบบ two-energy level จะได้  $E = -\frac{N\epsilon}{1 + e^{\beta\epsilon}}$  เมื่อ  $\epsilon = \epsilon_1 - \epsilon_0$  (3 คะแนน)

hint:  $1 = \frac{e^{\beta\epsilon}}{e^{\beta\epsilon}}$

9. จงบอกความหมายของตัวแปรต่อไปนี้

9.1  $p_i = \frac{e^{-\beta\epsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta\epsilon_i}}$   $p_i$  คือ \_\_\_\_\_  $\epsilon_i$  คือ \_\_\_\_\_

9.2  $K = \frac{N_P}{N_R} = \frac{q_P}{q_R} e^{-\Delta_r E_0 / kT}$   $K$  คือ \_\_\_\_\_  $q_P$  คือ \_\_\_\_\_  
 $\Delta_r E_0$  คือ \_\_\_\_\_

9.3  $\Lambda / \text{pm} = \frac{1749}{(T / \text{K})^{1/2} (MW / \text{g mol}^{-1})^{1/2}}$   $\Lambda / \text{pm}$  คือ \_\_\_\_\_  
 $T / \text{K}$  คือ \_\_\_\_\_

9.4  $q_{X,m}^\circ = \frac{RT}{p^\circ \Lambda^3}$   $q_{X,m}^\circ$  คือ \_\_\_\_\_  
 $p^\circ$  คือ \_\_\_\_\_ มีค่าเท่ากับ \_\_\_\_\_

10. กำหนดให้  $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$  และ  $\epsilon_1 = 1 \times 10^{-10} \text{ J}$

10.1 จงเขียนสูตรคำนวณเพื่อหาค่า  $e^{-\beta\epsilon_1}$  เมื่อใช้โปรแกรม excel

10.2 คำนวณหาค่า  $\beta$  (แสดงวิธีคำนวณและระบุหน่วยที่ถูกต้อง)

10.3 คำนวณหาค่า  $e^{-\beta\epsilon_1}$  มีค่าเท่าใด (แสดงวิธีคำนวณและระบุหน่วยที่ถูกต้อง)

11. จงอธิบายว่าจากสมการ (1) กลายเป็นสมการ (2) ได้อย่างไร

$$q_{X,m}^\circ = \left( \frac{V_m^\circ}{\Lambda^3} \right) \quad (1) \quad q_{X,m}^\circ = \frac{RT}{p^\circ \Lambda^3} \quad (2)$$

12. จงอธิบายประโยชน์ของวิชา Statistical Thermodynamics และการนำไปใช้

(5 คะแนน)



13. พิจารณาแก๊ส H<sub>2</sub>O 100 โมเลกุล ในภาชนะขนาด 1.00 L ที่อุณหภูมิ 1,500 K

(15 คะแนน)



Vibrational modes	$\nu_1$ 1600 cm <sup>-1</sup>
	$\nu_2$ 3600cm <sup>-1</sup>
	$\nu_3$ 3700 cm <sup>-1</sup>
Rotational constants	A 30 cm <sup>-1</sup>
	B 20 cm <sup>-1</sup>
	C 10 cm <sup>-1</sup>

13.1 จงคำนวณหาปริมาณต่อไปนี้ (แสดงการคำนวณด้านหลัง)

( $hc/k =$  \_\_\_\_\_ m K)

1) Translational partition function

$$V = \text{_____ m}^3 \quad \Lambda = \text{_____ m} \quad q^T = \text{_____}$$

2) Rotational partition function

$$\theta^R(A) = \text{_____} \quad \theta^R(B) = \text{_____} \quad \theta^R(C) = \text{_____}$$

$$q^R = \text{_____}$$

3) Vibrational partition function

$$\theta^V(\nu_1) = \text{_____} \quad \theta^V(\nu_2) = \text{_____} \quad \theta^V(\nu_3) = \text{_____}$$

$$q^V(\nu_1) = \text{_____} \quad q^V(\nu_2) = \text{_____} \quad q^V(\nu_3) = \text{_____}$$

$$q^V = \text{_____}$$

4) Electronic partition function ;  $q^E = \text{_____}$

5) Total Partition function ;  $q = \text{_____}$

13.2 จงคำนวณหา  $Q$  ของ H<sub>2</sub>O (g) \_\_\_\_\_

13.3 จงประมาณค่า  $C_{V,m}$  ของแก๊ส H<sub>2</sub>O ที่อุณหภูมิ 1,500 K

$$\text{จาก } C_{V,m} = \frac{1}{2}(3 + \nu_R + 2\nu_V)R$$

$\nu_R$  มีค่า \_\_\_\_\_ เนื่องจาก \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

$\nu_V$  มีค่า \_\_\_\_\_ เนื่องจาก \_\_\_\_\_

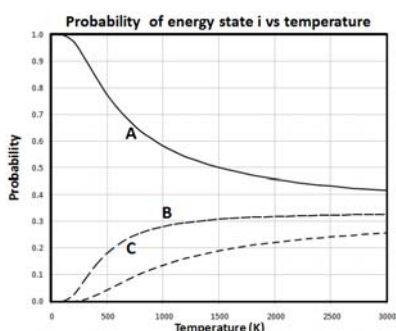
\_\_\_\_\_

$C_{V,m}$  ที่อุณหภูมิ 1,500 K มีค่าเท่ากับ \_\_\_\_\_

13.4 ที่อุณหภูมิ 6,000 K ค่า  $C_{V,m}$  เท่ากับ \_\_\_\_\_

## คำถาม

1. ระบบที่สนใจคืออะไร
2. ระบบที่เสถียรจะต้องเป็นอย่างไร
3. ยกตัวอย่างการมองระบบแบบ Macroscopic และ Microscopic
4. ความน่าจะเป็นที่อนุภาคจะอยู่ที่สภาวะต่าง ๆ ขึ้นกับอะไร
5. การหาจุดสูงสุด/จุดต่ำสุด ใช้หลักอย่างไร
6. สภาวะที่มีความน่าจะเป็นสูงสุดที่จะมีอนุภาคเข้าไปอยู่พิจารณาได้จากเงื่อนไขใด
7. หลังจากการแก้มสมการโดยใช้วิธี Undermined multiplier คำตอบที่เราได้และสามารถนำไปใช้ต่อได้คืออะไร
8. ความน่าจะเป็นที่อนุภาคจะอยู่ที่สภาวะ  $i$  ขึ้นกับตัวแปรใด
9. ที่อุณหภูมิสูง ๆ อนุภาคส่วนใหญ่จะอยู่ในระดับพลังงานใด อธิบายเหตุผลประกอบด้วย
10. Partition function คืออะไร (สมการและความหมาย) และ มีประโยชน์อย่างไร
11. ระบบที่มีระดับพลังงานเป็น  $E_i = 2i + 1$  เมื่อ  $i=1-5$  ข้อใดถูก
  - 11.1. เป็นแบบ non-degerated
  - 11.2. เป็นแบบ finite #
  - 11.3. เป็นแบบ Uniform
  - 11.4. เป็นแบบ equally spaced
  - 11.5. ค่าต่อไปนี้มีค่าเท่าใด  $\epsilon_0 \epsilon_1 \epsilon_2$
12. ตอบคำถามจากกราฟด้านล่าง



- 12.1. กราฟ A แสดงอะไร
- 12.2. ที่อุณหภูมิเข้าใกล้  $\infty$  กราฟ A, B, C จะมีค่าเท่าใด
- 12.3. จากกราฟจงบอกข้อมูลต่อไปนี้
  - 1) จำนวนอนุภาคทั้งหมด
  - 2) จำนวน state ทั้งหมด
  - 3) ค่าระดับพลังงานของแต่ละ state

13. Thermal wavefunction คืออะไร และต่างจาก wave function อย่างไร
14. Partition function มีประโยชน์อย่างไร
15. Ensemble คืออะไร และมีประโยชน์อย่างไร
16. อธิบายว่า Canonical Ensemble คืออะไร ต่างจาก Ensemble แบบอื่นอย่างไร
17. ตัวแปร  $\tilde{N} \tilde{E} \{ \tilde{n}_i \}$  คืออะไร
18. ค่า partition function  $q^T q^V q^R q^E$  คืออะไร และแต่ละชนิดที่มีค่าแตกต่างกันอย่างไร
19. ค่า  $\theta^R$  และ  $\theta^V$  คืออะไร มีประโยชน์อย่างไร
20. ความจุความร้อนคืออะไร
21. ที่อุณหภูมิสูง ๆ ค่าความจุความร้อนของสารจะมีค่ามากขึ้นหรือน้อยลงเพราะเหตุใด
22.  $\Delta_{vap}S$  มีค่ามากหรือน้อยกว่า  $\Delta_{fus}S$  เพราะเหตุใด
23. ค่า  $K$  คืออะไร
24. ค่า  $K$  มีหน่วยอะไร เพราะเหตุใด
25. ถ้าค่า  $K$  มีค่าน้อยที่สุดและมากที่สุดเท่าไร หากมีค่ามาก หมายความว่าอย่างไร

สูตร ค่าคงที่ และข้อมูลที่สำคัญ

**Constants**

$h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ Js}$      $k = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J/K}$      $\text{amu} = 1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$      $D = 3.34 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$   
 $N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$      $R = 8.3145 \text{ J/K mol}$      $c = 2.9980 \times 10^{10} \text{ cm/s}$      $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$

<p>If <math>X</math> is extensive property  <math>X_{total} = \sum_i X_i</math></p>	<p>If <math>Y</math> is intensive property  <math>Y_{total} = \sum_i p_i Y_i</math></p>	$W \{n_0, n_1, n_2, \dots\} = \frac{N!}{n_0! n_1! n_2! \dots}$
$d \ln W = \sum_i \left( \frac{\partial \ln W}{\partial n_i} \right) dn_i = 0$	<p>Stirling's Approximation  <math>\ln x! \approx x \ln x - x</math></p>	$S = k \ln W = \frac{U - U(0)}{T} + Nk \ln q$
$q = \sum_{i=state} e^{-\beta \epsilon_i} = \sum_{j=energy \ level} g_j e^{-\beta \epsilon_j}$	$\beta = \frac{1}{kT}$ $p_i = \frac{n_i}{N} = \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{q}$	<p>Uniform energy Level (infinite number)  <math>q = \frac{1}{1 - e^{-\beta \epsilon}}</math></p>
<p>Translation (3D):  <math>\epsilon_{n_x} = (n^2 - 1) \frac{h^2}{8mX^2}</math>  <math>q^T = \frac{V}{\Lambda^3}</math>    <math>\Lambda = h \left( \frac{\beta}{2\pi m} \right)^{1/2}</math>  <math>\left( \frac{\partial q}{\partial \beta} \right)_V = -\frac{3V}{2\beta \Lambda^3}</math></p>	<p>Vibration: <math>\theta^V(i) = \frac{hc \tilde{\nu}_i}{k}</math>  <math>\epsilon_i = ihc \tilde{\nu}</math>  <math>q^V(i) = \frac{1}{1 - e^{-\beta hc \tilde{\nu}_i}}</math></p>	<p>Rotation: <math>\theta^R = \frac{hcB}{k}</math> (<math>B = A, B, C</math>)  <math>\epsilon_l = \frac{l(l+1)h^2}{2\mu r_0^2}</math>  <math>q^R = \frac{1}{\sigma} \left( \frac{kT}{hc} \right)^{3/2} \left( \frac{\pi}{ABC} \right)^{1/2}</math></p>
$E = \frac{N}{q} \sum_i \epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i} = -\frac{N}{q} \frac{dq}{d\beta}$	$U = U(0) - \frac{N}{q} \left( \frac{\partial q}{\partial \beta} \right)_V = U(0) - N \left( \frac{\partial \ln q}{\partial \beta} \right)_V$	$S = k \ln W = \frac{U - U(0)}{T} + Nk \ln q$
$\tilde{W} = \frac{\tilde{N}!}{\tilde{n}_0! \tilde{n}_1! \tilde{n}_2! \dots}$	$\frac{\tilde{n}_i}{\tilde{N}} = \frac{e^{-\beta E_i}}{Q}$ $Q = \sum_i e^{-\beta E_i}$	$Q = q^N = \frac{q^N}{N!}$ indistinguishable
$E = \sum_i n_i E_i = -\frac{1}{Q} \frac{dQ}{d\beta}$	$U = U(0) - \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_V$	$S = \frac{U - U(0)}{T} - k \ln Q$

Species	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta G_f^\circ$ (kJ/mol)	$S^\circ$ (J/molK)
C(graphite)	0	0	5.686
C(g)	715	669.6	158
CO <sub>2</sub> (g)	-393.5	-394.4	213.7
CO <sub>2</sub> (aq)	-412.9	-386.2	121

Species	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta G_f^\circ$ (kJ/mol)	$S^\circ$ (J/molK)
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	52.47	68.36	219.22
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	-84.667	-32.89	229.5
H <sub>2</sub> O(g)	-241.826	-228.6	188.72
O <sub>2</sub> (g)	0	0	205