

115年公務人員特種考試關務人員、身心障礙人員考試及
115年國軍上校以上軍官轉任公務人員考試試題

考試別：關務人員考試

等別：三等考試

類科：化學工程（選試英文）

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。

(三)本科目得以本國文字或英文作答。

一、請回答下列問題：（每小題5分，共20分）

(一)請解釋純物質的三相點 (triple point) 與臨界點 (critical point)。

(二)請畫純物質在定壓力下的 $T-V$ (溫度-體積) 關係圖，此壓力大於三相點的壓力，小於臨界點的壓力。溫度範圍涵蓋了液態與氣態。

(三)請畫純物質在定壓力下的 $T-H$ (溫度-焓) 關係圖，此壓力大於三相點的壓力，小於臨界點的壓力。溫度範圍涵蓋了液態與氣態。

(四)請畫純物質在定壓力下的 $T-G$ (溫度-自由能) 關係圖，此壓力大於三相點的壓力，小於臨界點的壓力。溫度範圍涵蓋了液態與氣態。

二、一個有 n 莫爾物質的密閉系統 (closed system)，經過一個可逆反應 (reversible process)，依據熱力學第一定律，可以推知：

$d(nU) = dQ_{rev} + dW_{rev}$ ，此處的 $dW_{rev} = -Pd(nV)$ ， $dQ_{rev} = Td(nS)$ ，將式子合併得到： $d(nU) = Td(nS) - Pd(nV)$ 。

(一)何謂密閉系統？(4分)

(二)何謂開放系統 (open system)？(4分)

(三)何謂可逆反應 (reversible process)？(4分)

(四) $d(nU) = Td(nS) - Pd(nV)$ 是經由可逆反應推導而得。如果反應不是可逆反應？ $d(nU)$ 的值是大於、等於、或是小於 $Td(nS) - Pd(nV)$ 的值？或是不一定？為什麼？(8分)

三、在一個大氣壓，純物質 A 的沸點是 150°C ，純物質 B 的沸點是 170°C 。A 與 B 的二元系統，當溫度高於 80°C ，僅有一個液相與一個氣相；在 110°C 與 40%B 處有一個共沸點 (Azeotrope)。在一個大氣壓，A 與 B 氣體的混合氣體是理想溶液 (ideal solution)。當溫度低於 80°C 時，存在一個液相混溶間隙區 (liquid miscibility gap)

(一)在一個大氣壓時，請繪製此 A-B 二元系統的溫度-組成 (T-x) 相圖。溫度範圍為 50°C 到 200°C 。(8分)

(二)請問此 A-B 二元的液相是否為理想溶液？為什麼？(6分)

(三)在一個大氣壓與 60°C 時，請繪製此 A-B 二元系統的液相的自由能-組成 (G-x) 圖。(6分)

四、波貝克斯圖（Pourbaix diagram）或是稱為「電位與 pH 值（potential-pH）關係圖」，使用圖來表示水溶液系統中熱力學與電化學平衡的圖，可以用來討論金屬與金屬離子氧化或還原的情形。建構波貝克斯圖，會用到反應的標準反應自由能（Free energy）、能斯特方程式（Nernst equation）及電動勢（electromotive force, EMF）與濃度的關係。（每小題 5 分，共 20 分）

- (一)自由能與電動勢的單位為何？
- (二)說明氧化反應與還原反應。
- (三)寫出能斯特方程式（Nernst equation）。
- (四)畫出一個金屬的波貝克斯圖的示意圖。

五、不同的化學反應中，會有不同的反應速率。反應速率可以大致上分成二類，反應控制（reaction control）與傳輸控制（transport control）。依據反應速率與組成的關係，化學反應分成了一級（first order）反應、二級（second order）反應、三級（third order）反應……等。化學反應的速率，也與反應溫度有關。阿瑞尼斯方程式（Arrhenius equation）， $k = Ae^{-E/RT}$ ，是很常見用來描述溫度影響的方程式。（每小題 5 分，共 20 分）

- (一)反應控制的化學反應與傳輸控制的化學反應，主要的差異在那裡？
- (二) $A + B \leftrightarrow C$ 的反應，是否為二級反應？或是不一定？為什麼？
- (三)三級反應的速率決定步驟是否為三個粒子的碰撞（three-body collision）？或是不一定？為什麼？
- (四)阿瑞尼斯方程式中用到了活化能（activation energy），何謂活化能？