

99年公務人員特種考試海岸巡防人員考試、99年公務人員特種考試基層警察人員考試、
99年公務人員特種考試關務人員考試、99年公務人員特種考試經濟部專利商標審查人員考試、
99年第一次公務人員特種考試司法人員考試及99年國軍上校以上軍官轉任公務人員考試試題

代號：33870 全一張
73570 (正面)

等 別：三等關務人員考試、三等專利商標審查人員考試

類(科)別：化學工程(關務人員)、一般化工(專利商標審查人員)

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。

參考數據：蒲朗克常數(Planck's constant)， $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ；光速(velocity of light, in vacuum)， $c = 3.0 \times 10^8 \text{ m/s}$ ；亞佛加厥常數(Avogadro's number)，

$$N = 6.02 \times 10^{23} / \text{mol}；\text{氣體常數 } R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

一、一莫耳的理想氣體A從 1 bar (10^5 N/m^2)、300K之起始狀態，經由可逆(reversible)之程序，改變到 5 bar、300K之最終狀態。(一)此一莫耳氣體A在 1 bar、300K之體積為何？(二)如果此狀態之改變，是先經由定體積(constant volume)加熱之程序、再經定壓(constant pressure)程序冷卻，請在P-V(壓力-體積)圖上，繪出此程序之示意圖。(三)如果此改變是經由定溫(isothermal)程序，請在P-V圖上，繪出此程序之示意圖。(四)如果此改變是先經斷熱壓縮(adiabatic compression)，再經一定體積程序改變至最終狀態。請問此定體積程序是冷卻或加熱程序？為什麼？(15分)

二、A與B二種成分組成A-B二元溶液。在定壓與定溫之條件，此二元溶液的焓(H)可以下列式子表示： $H(\text{J/mol}) = 400x_A + 600x_B + x_A x_B (40x_A + 20x_B)$ ， x_A 與 x_B 分別為A與B之莫耳組成分率(mole fraction)。(一)請問此溶液是理想溶液嗎？為什麼？(二)請推導組成B的部分莫耳焓(partial molar enthalpy, \bar{H}_B)，並將之表示成 x_B 之函數。(15分)

三、(一)請繪出純物質之T-S(temperature-entropy, 溫度-熵)圖，此圖須含有氣態、液態與固態。(二)請在T-S圖中，標示出卡諾循環(Carnot cycle)。(三)當卡諾引擎(Carnot engine)在高溫(T_H)與低溫(T_C)範圍間操作時，其引擎熱效率(thermal efficiency)為何？(10分)

四、(一)請寫出凡得瓦方程式(van der Waals equation)；(二)對符合凡得瓦方程式描述之流體，請推導其 $(\partial U / \partial V)_T$ 與 $T(\partial P / \partial T)_V$ 。(10分)

五、氣態環氧乙烷(ethylene oxide)在 415°C 定體積條件下，分解成甲烷與一氧化碳， $(\text{CH}_2)_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ 。其反應過程中壓力與時間之關係為：

時間 (min)	0	5	7	9	12	18
壓力 (mm-Hg)	114.51	122.63	125.72	128.71	133.06	141.19

(一)此分解反應之級數為何？(二)其反應常數為何？(15分)

(請接背面)

99年公務人員特種考試海岸巡防人員考試、99年公務人員特種考試基層警察人員考試、
99年公務人員特種考試關務人員考試、99年公務人員特種考試經濟部專利商標審查人員考試、
99年第一次公務人員特種考試司法人員考試及99年國軍上校以上軍官轉任公務人員考試試題

代號：33870 全一張
73570 (背面)

等 別：三等關務人員考試、三等專利商標審查人員考試
類(科)別：化學工程(關務人員)、一般化工(專利商標審查人員)
科 目：物理化學(包括化工熱力學)

六、在量子力學中常以三個量子數來描述電子之軌域 (orbital)。(一)當主量子數 n 為 3 時，其可能之角量子數 l (angular quantum number) 為何？(二)除了主量子數 n 與角量子數 l 外，另一種用來描述電子軌域之量子數為何？(10分)

七、電池的反應通常可以視為在由二個電極所分別發生的半反應相加而成。此 $2H^+(aq, 1M) + 2e^- \rightarrow H_{2(g, 1atm)}$ 半反應，常被選為半反應之基準參考點，其電位被指定為 0.000V。表一列舉了幾種金屬之標準還原電位。(一) $Zn_{(s)} + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu_{(s)}$ 之標準電位為何？(二)金屬 Cu 是在陽極或陰極生成？陰極、陽極之定義為何？(10分)

半反應	E°/V
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag_{(s)}$	+0.799
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu_{(s)}$	+0.340
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$	0.000
$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn_{(s)}$	-0.136
$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe_{(s)}$	-0.440
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn_{(s)}$	-0.763
$Na^+ + e^- \rightarrow Na_{(s)}$	-2.714

八、Al的結晶結構為面心立方 (face-centered cubic, FCC) 結構，其晶格常數 (lattice constant) $a = 0.404 \text{ nm}$ 。(一)請繪出Al之單位晶胞 (unit cell)，(二)在晶胞上標示出 (111) 晶面，(三)標示出 (110) 方向，(四)計算出 (111) 晶面間之距離 d_{111} 。(五)當以粉末X-ray繞射實驗對Al進行結構分析時，(111)面是第一個會產生繞射峰的晶面。若是以Cu- K_α 做為光源 (波長 $\lambda = 0.1542 \text{ nm}$)，其布拉格角 (Bragg angle, θ) 為何？(15分)