

102年公務人員特種考試外交領事人員及外交行政人員  
考試、102年公務人員特種考試法務部調查局調查人員  
考試、102年公務人員特種考試國家安全局國家安全情  
報人員考試、102年公務人員特種考試民航人員考試、  
102年公務人員特種考試經濟部專利商標審查人員考試試題

代號：70470 全一張  
(正面)

考試別：專利商標審查人員  
等別：三等考試  
類科組：一般化工  
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。

相關常數

氣體常數  $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol K}) = 8.314 \times 10^{-5} \text{ bar m}^3/(\text{mol K})$

一、水蒸氣 (steam) 在 2 MPa 及 400°C 經由一釋壓閥至 0.1 MPa。若此程序可視為 Joule-Thomson expansion，(一)請估算出口之水蒸氣溫度。(二)請計算水蒸氣前後之  $\Delta S$  (entropy) 及  $\Delta A$  (Helmholtz free energy) 的變化。(20分)

水蒸氣之熱物性質

$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{MPa}$	$\hat{U}, \text{kJ/kg}$	$\hat{H}, \text{kJ/kg}$	$\hat{S}, \text{kJ/kg K}$
400	2.0	2945.2	3247.6	7.1271
300	0.1	2810.4	3074.3	8.2158
400	0.1	2967.9	3278.2	8.5435

二、有一化學反應  $\text{CH}_4\text{O}(l) + 3/2 \text{O}_2(g) \rightarrow \text{CO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$

(一)在 298.15 K 及 1.0 bar 下，計算此反應之  $\Delta H_R^\circ$ ,  $\Delta U_R^\circ$ ,  $\Delta S_R^\circ$ ,  $\Delta A_R^\circ$  及  $\Delta G_R^\circ$ ，氣相可視為理想氣體 (ideal gas)。(15分)

(二)計算在 298.15 K 下之反應平衡常數  $K_p$ 。(5分)

成分之熱力學性質 (298.15 K, 1 bar) 如下：(  $\Delta H_f^\circ$ , enthalpy of formation )

Substance	$\Delta H_f^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	$S^\circ (\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1})$
$\text{CH}_4\text{O}(l)$	-239.2	126.8
$\text{O}_2(g)$	0	205.2
$\text{CO}_2(g)$	-393.5	213.8
$\text{H}_2\text{O}(l)$	-285.8	70.0

(請接背面)

102年公務人員特種考試外交領事人員及外交行政人員  
考試、102年公務人員特種考試法務部調查局調查人員  
考試、102年公務人員特種考試國家安全局國家安全情  
報人員考試、102年公務人員特種考試民航人員考試、  
102年公務人員特種考試經濟部專利商標審查人員考試試題

代號：70470 全一張  
(背面)

考試別：專利商標審查人員  
等別：三等考試  
類科組：一般化工  
科目：物理化學（包括化工熱力學）

三、一雙成分系統之氣液平衡可用  $x_i P_i^{\text{vap}} \gamma_i = y_i P$  來表示，其中  $P_i^{\text{vap}}$  為成分之蒸氣壓， $\gamma_i$  為成分之活性係數，並可以 van Laar equation 來表示，參數  $\alpha=1.20$  及  $\beta=0.95$ 。在  $55^\circ\text{C}$  及溶液中（單相）成分 1 的莫耳分率為 0.75 時，請估算溶液的始沸點壓力（bubble point pressure）及氣相中的成分組成。（20 分）

相關方程式：

$$\ln P_1^{\text{vap}} (\text{bar}) = 9.6830 - \frac{2842.2}{T(\text{K}) - 56.3209} ; \ln P_2^{\text{vap}} (\text{bar}) = 9.3171 - \frac{2810.5}{T(\text{K}) - 51.2586} ;$$

$$\text{van Laar equation} \quad \ln \gamma_1 = \frac{\alpha}{\left[1 + \frac{\alpha x_1}{\beta x_2}\right]^2} ; \quad \ln \gamma_2 = \frac{\beta}{\left[1 + \frac{\beta x_2}{\alpha x_1}\right]^2}$$

四、在一化學反應系統中含有下列成分： $\text{CH}_4(\text{g})$ ,  $\text{CO}_2(\text{g})$ ,  $\text{CO}(\text{g})$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ,  $\text{O}_2(\text{g})$ ,  $\text{H}_2(\text{g})$  及  $\text{C}(\text{s})$ ，其中 g 為氣態，s 為固態。(一)對此反應系統，請列出一組之獨立反應化學式（a set of independent chemical reactions）。(二)根據吉勃士相定律（Gibbs phase rule），本系統之自由度（degree of freedom）為何？（20 分）

五、從關係式  $dH = C_p dT + \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP$  中，推導出  $\left( \frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T$  以  $T, P, V$  來表示。（20 分）