

104年公務人員特種考試關務人員考試、
104年公務人員特種考試身心障礙人員考試及
104年國軍上校以上軍官轉任公務人員考試試題

代號：10770

全一張
(正面)

考試別：關務人員考試
等別：三等考試
類科：化學工程
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。

註：常數： $h=6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ， $R=8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ， $F=9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

一、已知氫原子的電子在最低能階狀態的波函數 $\Psi = Ne^{-r/a_0}$ ， N 為標準化常數 (normalization constant)。依據波恩 (Born) 對 Ψ 的物理意義的解釋：粒子在某一位置上出現的機率，與那個位置上 $|\Psi|^2$ 的值成正比。因為總機率等於 1，所以 $\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 d\tau = 1$ 。另外，原子核與電子的距離的運算子 (operator) 為 $\hat{r} = r$ ，則此物理量，即原子的半徑 r 的期待值 (expectation value) $\langle r \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \hat{r} \Psi d\tau$ 。已知球座標系統所對應的微分體積為 $d\tau = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$ ，利用以下的積分公式 $\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$ ，分別求 N 與 $\langle r \rangle$ 。(20分)

二、內能 U (internal energy)，即為物質系統本身的動能與位能的總和，通常以 $U(T, V)$ 表示，其微分變化量 $dU = C_V dT + \pi_T dV$ 。

已知熱力學第一定律 $dU = dq + dw$ ，與第二定律 $dS = \frac{dq_{rev}}{T}$ ：(每小題 5 分，共 20 分)

(一)說明在那些條件下？以及如何推導得到所謂的基本方程式 (the fundamental equation)， $dU = ?$

(二)說明如何依據 A (Helmholtz energy) 的定義，推導得到另一種形式的基本方程式， $dA = ?$

(三)說明如何根據題(一)與題(二)的結果，求 $\pi_T(p, V, T) = ?$ (也就是說，表示為 p ， V 與 T 的關係式)

已知凡得瓦爾 (van der Waals) 氣體方程式： $\left(p + a \frac{1}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$ ，其中 $V = nV_m$ ，

二氧化碳 CO_2 的 $a = 3.61 \times 10^{-6} \text{ bar m}^6 \text{ mol}^{-2}$ ， $b = 4.29 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ 。

(四)3mol 的二氧化碳，從莫耳體積 $0.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ 在 500K 等溫下，膨脹至 $20 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ 時，求內能變化量 $\Delta U = ?$ (計算結果以焦耳為單位表示)

(請接背面)

104年公務人員特種考試關務人員考試、
104年公務人員特種考試身心障礙人員考試及
104年國軍上校以上軍官轉任公務人員考試試題

代號：10770

全一張
(背面)

考試別：關務人員考試
等別：三等考試
類科：化學工程
科目：物理化學（包括化工熱力學）

三、對於兩成分的溶液，理想溶液 (ideal solution) 的特性是： $\Delta_{mix}V = 0$ ， $\Delta_{mix}H = 0$ ， $\Delta_{mix}G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$ 等。對於真實溶液，定義過量函數 (excess function)：如 $H^E = \Delta_{mix}H - \Delta_{mix}H^{ideal}$ 等。（每小題 5 分，共 20 分）

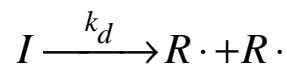
(一) 理想溶液的 $\Delta_{mix}G$ 有一個最小值 $\Delta_{mix}G_{min}$ ，求對應此最小值的 $x_A = ?$ 與 $\Delta_{mix}G_{min} = ?$

(二) 所謂的規律溶液 (regular solution)，是如何以 H^E 與 S^E 來定義？以及說明規律溶液的物理意義是什麼？

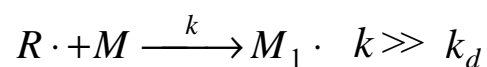
(三) 假設有一個兩成分的規律溶液，其 $H^E = n\xi RTx_Ax_B$ ，詳細說明並推導 $\Delta_{mix}G = ?$

(四) 當 $\xi = 2.5$ 時，會有兩個不同的 x_A ，對應可能不同的 $\Delta_{mix}G_{min}$ ，求此兩個 x_A 的數值。

四、自由基鏈聚合反應機構 (reaction mechanism) 包含三個步驟：起始、傳遞、終結。通常，起始步驟又分為兩個基本反應 (elementary reaction)：起始劑 I (initiator) 首先分解產生兩個原始自由基 $R\cdot$ (primary radical)，

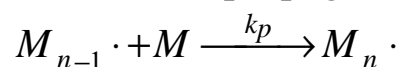


然後原始自由基 $R\cdot$ 與單體 M 反應，將其起始為帶自由基的狀態 $M_1\cdot$

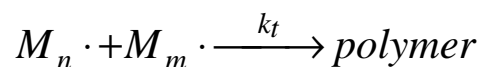


然而，因為會有其它次反應 (side reaction)，會消耗掉部分的 $R\cdot$ ，因此假設 f 為 $R\cdot$ 能夠成功起始 M 的有效分率。

傳遞步驟 (propagation) 與鏈長無關，且只有一種基本反應：

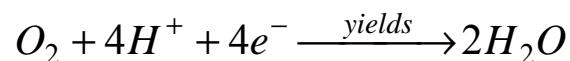


假設終結步驟 (termination) 與鏈長無關，也只有一種基本反應：



推導聚合的速率： $v_p(f, k_d, k_p, k_t, [M], [I]) \equiv -d[M]/dt = ?$ (20 分)

五、已知氫燃料電池的陰極反應



其還原標準電位為 $E^\ominus = +1.23V$ 。（每小題 10 分，共 20 分）

(一) 假設燃料分別都在標準狀態，計算每一莫耳氫氣，可以輸出的最大機械功 $W_{max} = ?$ (計算結果以焦耳為單位表示)

(二) 如果氧氣的壓力為 0.2 bar，氫氣的壓力為 10 bar 時， $E = ?$ (計算結果以伏特為單位表示)