

110年公務人員特種考試關務人員、身心障礙人員考試及  
110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  
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)本科目除專門名詞或數理公式外，應使用本國文字作答。

氣體常數 (gas constant)  $R = 8.3145 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

一、物質 A 與物質 B 在不同溫度 (T) 條件下的飽和蒸汽壓如下：

T/°C	80	88	94	100	110
$P_A^*/\text{bar}$	1.000	1.285	1.526	1.801	
$P_B^*/\text{bar}$		0.508	0.616	0.742	1.000

(一)在固定壓力 (1.00 bar) 條件下，物質 A 與物質 B 所形成的雙成分氣液相平衡系統。運用拉午耳定律 (Raoult's law)，計算分別在 88, 94 與 100°C 時物質 A 在氣相的莫耳分率 ( $y_A$ ) 與液相的莫耳分率 ( $x_A$ )。(12分)

(二)試繪製定壓下溫度 (T) - 組成 ( $x_A, y_A$ ) 相圖。(5分)

(三)在定壓 (1.00 bar) 下，將含物質 A 莫耳分率 0.5 與物質 B 莫耳分率 0.5 的 A+B 混合液體由室溫 (25°C) 慢慢升溫，試推估當系統開始產生氣相時，系統溫度需升高至多少？此時所產生的氣相之成份組成 (物質 A 莫耳分率)？(8分)

二、混合物質 A 與物質 B 在水溶液中會產生一個二級反應 (second order reaction)  $A(\text{aq}) + B(\text{aq}) \rightarrow P_1(\text{aq}) + P_2(\text{aq})$ ，其反應速率常數 (the reaction rate constant) 為  $0.11 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。反應開始時，物質 A 體積莫耳濃度  $[A]_0 = 0.10 \text{ mol dm}^{-3}$ ，物質 B 體積莫耳濃度  $[B]_0 = 0.05 \text{ mol dm}^{-3}$ ；試求在反應進行(一) 10 s；(二) 10 min 後，物質 A 體積莫耳濃度  $[A]$  與產物  $P_1$  體積莫耳濃度  $[P_1]$ 。(25分)

- 三、將一莫耳氮氣（假設為理想氣體）灌注於一具有活塞（piston）的容器中，且該系統維持在 1.00 bar，300 K 條件下。該氮氣之等體積熱容（constant-volume heat capacity） $C_{v,m}=20.0 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 。假設瞬間由外壓（external pressure）5.00 bar 施作在活塞上，氮氣被擠壓至 5.00 bar。假設擠壓活塞時間異常快速，氮氣跟外界沒有任何熱交換，亦即可視為絕熱（adiabatic）系統。試求氮氣最後的溫度、內能變化量（internal energy change,  $\Delta U$ ）、焓變化量（enthalpy change,  $\Delta H$ ）。（25 分）
- 四、在裝有 0.200 M NaCl (aq) 水溶液的容器中，使用一半透膜（membrane）將該容器等體積分隔為左、右兩個區間（compartment），該半透膜容許  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  等離子自由通過，但巨電解質（polyelectrolyte） $\text{Na}_6\text{P}$ （分子量 55 kg/mol，溶於水中會解離成為  $6\text{Na}^+ + \text{P}^{6-}$ ）的巨大離子  $\text{P}^{6-}$  無法穿越半透膜。在定溫 300K 條件下，假使我們在系統左邊區間添加  $\text{Na}_6\text{P}$  50 g/L，待系統杜南平衡（Donnan equilibrium）達成後：
- (一) 試求系統左、右兩個區間的  $\text{Na}^+$  與  $\text{Cl}^-$  的平衡濃度（equilibrium concentrations）。（10 分）
  - (二) 試求半透膜所分隔左、右兩個區間的滲透壓（osmotic pressure）。（10 分）
  - (三) 半透膜那一邊會略帶正電？（5 分）