

115年公務人員高等考試三級考試試題

類 科：化學工程

科 目：物理化學（包括化工熱力學、動力學）

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。

一、一穩態操作之壓縮機將氮氣 (N_2) 由低壓壓縮至高壓。已知：

入口壓力： $P_1 = 2.0 \text{ bar}$ ；入口溫度： $T_1 = 300 \text{ K}$ ；出口壓力： $P_2 = 12.0 \text{ bar}$ ；
出口溫度： $T_2 = 550 \text{ K}$ ；氮氣可視為理想氣體定壓莫耳熱容： $C_p = 29.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ；
氣體流率： $\dot{v} = 20.0 \text{ mol s}^{-1}$ ；忽略動能與位能變化。

試回答下列問題：

- (一)若壓縮機為絕熱操作，計算壓縮機對氣體所需的功率 (kW)。(10 分)
- (二)若因機械摩擦與散熱，壓縮機向周圍環境損失熱量率： $\dot{Q} = -50.0 \text{ kW}$ （負號表示熱量流出系統），試計算新的壓縮機功率需求。(10 分)
- (三)若壓縮機每天運轉 24 小時，而電價為：4.0 NTD/kWh，試估算因熱損失造成的額外每日電費支出。(5 分)

二、對於單一組分封閉系統，其內能可表示為： $U = U(T, V)$

且滿足基本熱力學關係式： $dU = TdS - PdV$

定義：

熱膨脹係數 (Thermal Expansion Coefficient) $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

等溫壓縮係數 (Isothermal Compressibility) $k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$

試回答下列問題：

(一)由亥姆霍茲 (Helmholtz) 自由能 $A = U - TS$ ，推導麥克斯韋 (Maxwell)

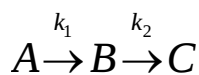
關係式： $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ 。(10 分)

(二)證明： $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{\alpha}{k_T}$ 。(10 分)

(三)某液體在 25°C 時具有： $\alpha = 1.20 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ； $k_T = 4.50 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$

計算： $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ ，並說明其物理意義。(5 分)

三、考慮一液相批次反應器 (Batch Reactor) 中進行下列不可逆串級反應：



兩反應皆為一級反應： $-r_A = k_1 C_A$ ； $r_B = k_1 C_A - k_2 C_B$

已知： $k_1 = 0.30 \text{ min}^{-1}$ ； $k_2 = 0.10 \text{ min}^{-1}$

初始條件： $C_{A0} = 1.50 \text{ mol/L}$ ； $C_{B0} = 0$ ； $C_{C0} = 0$

試回答下列問題：（每小題 5 分，共 25 分）

(一)推導 A 的濃度隨時間變化式 $C_A(t)$ 。

(二)求反應開始 5 分鐘後的 C_A 。

(三)推導 B 的濃度隨時間變化式 $C_B(t)$ 。

(四)求 B 濃度達到最大值時的時間 t_{max} 。

(五)求最大濃度 $C_{B, max}$ 。

四、已知下列氣相反應： $2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$

某研究者提出以下反應機制：

Step 1 (快速平衡)： $NO + NO \rightleftharpoons N_2O_2$

Step 2 (慢速步驟)： $N_2O_2 + O_2 \rightarrow 2NO_2$

試回答下列問題：

(一)根據慢速步驟寫出反應速率式。(5 分)

(二)利用第一步快速平衡關係，推導中間體 N_2O_2 的濃度表示式。(10 分)

(三)消去中間體濃度後，推導整體反應速率式。(10 分)