

114年公務、關務人員升官等考試、114年
交通事業郵政、港務人員升資考試試題

等 級：薦任

類科(別)：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。

一、下列為一種真實氣體方程式。

$$p = \frac{RT}{V_m} - \frac{B}{V_m^2} + \frac{C}{V_m^3}$$

請以 B 與 C 表示該氣體的壓力、體積及溫度之臨界常數 (P_c 、 V_c 、 T_c) (15 分)，並計算臨界狀態之壓縮因子的表達式。(10 分)

- 二、(一)當碳酸鈣 (CaCO_3) 以方解石 (calcite) 形式轉變為另一晶型霏石 (aragonite) 時，其莫耳內能變化為 $+0.21 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。已知兩種晶型的密度分別為 2.71 g-cm^{-3} (方解石) 與 2.93 g-cm^{-3} (霏石)，在壓力為 1.0 bar 的條件下，計算莫耳焓變化與內能變化之間的差值。(8 分)
- (二)在非常低的溫度下，固體的熱容量與 T^3 成正比，可表示為 $C_{p,m} = aT^3$ 。當此物質從 0 K 加熱至溫度 T (且 T 接近 0) 時，其焓變化為何？(5 分)
- (三)當 2.0 mol 的 CO_2 在恆壓 1.25 atm 下被加熱時，溫度從 250 K 升高至 277 K 。已知 CO_2 在恆壓下的莫耳熱容量為 $37.11 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ，請計算 q 、 ΔH 與 ΔU 。(12 分)

三、(一)請推導液體—氣體相界面的 Clapeyron 方程式 ($\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T\Delta_{\text{vap}}V}$)。從關係式

$d\mu_{(\text{liquid})} = d\mu_{(\text{vapor})}$ 出發。(10 分)

(二)請計算在三相點時：1. 液體—氣體相界面與 2. 固體—氣體相界面的斜率 ($\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2}$)。已知水在三相點 (6.1 mbar ， 273 K) 時的熔化焓為 $6.008 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，汽化焓為 45 kJ mol^{-1} 。(8 分)

(三)請問水跟其他大部分的物質在固體—氣體、固體—液體及液體—氣體相變過程中，主要差異是上述三項的那一種？其原因為何？(7 分)

- 四、(一)戊烷異構化為 2-甲基丁烷 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3(\text{g}) \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3(\text{g})$) 在 298 K 時的標準吉布斯自由能 (Gibbs free energy) 約為 -6.7 kJ mol^{-1} 。請問此反應的平衡常數為何? (6 分)
- (二)若發現氣相反應 $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ 在平衡時 A 與 B 的分壓相等,則 $\Delta_r G$ 的數值為何? (6 分)
- (三)對於反應 $\text{N}_{2(\text{g})} + 3 \text{H}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_{3(\text{g})}$ 於 298 K, 已知 $\Delta_r H^0 = -92.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 且 $\Delta_r S^0 = -198.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 。此反應的平衡常數為何? (6 分)
- (四)對反應 $\text{N}_{2(\text{g})} + 3 \text{H}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_{3(\text{g})}$ 在 298 K 時平衡常數為 6.1×10^5 , 請利用標準反應焓 $\Delta_r H^0 = -92.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 估算 500 K 時合成氨的平衡常數。(7 分)