

106年公務人員特種考試關務人員考試、
106年公務人員特種考試身心障礙人員考試及 代號：10770
106年國軍上校以上軍官轉任公務人員考試試題

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。

一、有 1 莫耳理想氣體， $C_p = 29.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ，溫度為 27°C ，從壓力 5.0 bar，經過等溫膨脹，最後壓力 2.0 bar。假設外界的壓力一直保持固定的 1.0 bar。計算：

(一) q ， w ， ΔU ， ΔH 。(10 分)

(二) ΔS ， $\Delta S_{\text{surrounding}}$ ， ΔS_{total} 。(10 分)

二、依據熱力學函數的基本性質，定義標準反應熱焓（standard reaction enthalpy）為

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_{\text{products}} \nu_J H_J^\ominus - \sum_{\text{reactants}} \nu_J H_J^\ominus$$

假設一個化學反應為： $aA + bB \rightarrow cC + dD$

其中， $\sum_{\text{products}} \nu_J H_J^\ominus = cH_C^\ominus + dH_D^\ominus$ ， $\sum_{\text{reactants}} \nu_J H_J^\ominus = aH_A^\ominus + bH_B^\ominus$

(一)請寫出標準生成熱焓 $\Delta_f H^\ominus$ （standard enthalpy of formation），以及所謂的參考狀態（reference state）的定義，並且舉一個實際的例子加以說明。(10 分)

(二)詳細推導與說明，為什麼前述的公式，也可以寫成

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_{\text{products}} \nu_J \Delta_f H_J^\ominus - \sum_{\text{reactants}} \nu_J \Delta_f H_J^\ominus \quad (10 \text{ 分})$$

三、氫原子的波函數，以球坐標系統可以表示為兩個部分（半徑方向部分，徑向函數，與經緯角度部分，經緯函數）的函數的乘積

$$\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$$

1s 軌道，對應 $n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$ 。已經標準化的徑向函數與經緯函數，分別為

$$R_{1,0} = 2 \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-r/a_0}$$

$$Y_{0,0} = \left(\frac{1}{4\pi} \right)^{1/2}$$

已知 $a_0 = 59.2 \text{ pm}$ ， $1 \text{ pm} = 10^{-3} \text{ nm}$ ，以及分部積分（integration by part）公式：

$$\int u dv = uv - \int v du$$

依據期待值， $\langle r \rangle = \iiint \Psi^* r \Psi d\tau$ 的計算方法，其中 $d\tau = r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi$ ，計算平均半徑 $\langle r \rangle$ 為多少 nm 。(20 分)

(請接背面)

106年公務人員特種考試關務人員考試、
106年公務人員特種考試身心障礙人員考試及 代號：10770
106年國軍上校以上軍官轉任公務人員考試試題

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）

四、對於氣體在某一特定溫度 T 之下，當壓力為 p 時，理想氣體的莫耳 Gibbs 能量為

$$G_m = G_m^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus}$$

依據同樣數學形式，科學家定義真實氣體為

$$G_m = G_m^\ominus + RT \ln \frac{f}{p^\ominus}$$

其中 f ，稱為此真實氣體在壓力為 p 時的 fugacity。

(一) 在上面這兩個式子裡的 $G_m^\ominus$ ，是完全相同的物理量嗎？如果是相同，請詳細說明此物理量的定義；如果不相同，請詳細說明其不同的意義。(10 分)

(二) 科學家進一步定義所謂的 fugacity coefficient 為

$$\phi = \frac{f}{p}$$

寫出化學熱力學基本方程式 (the fundamental equation of chemical thermodynamics)，並且利用此基本公式推導

$$\ln \phi = \int_0^p \frac{Z-1}{p} dp$$

其中 Z 為氣體的壓縮因子 (compressibility factor)。(10 分)

五、測得電池 $Zn(s) | ZnCl_2(0.0050 \text{ mol kg}^{-1}) | Hg_2Cl_2(s) | Hg(l)$ 的電位， $E = +1.2272 \text{ V}$ 。

已知半電池的標準還原電位，分別為： $E^\ominus(Zn^{2+}, Zn) = -0.7628 \text{ V}$ ， $E^\ominus(Hg_2Cl_2, Hg) = 0.2676 \text{ V}$ 。

(一) 計算反應平衡常數 K ，以及 $ZnCl_2$ 的平均離子活性 $a_{\pm}$ ，與平均離子活性係數 $\gamma_{\pm}$ 。(10 分)

(二) 假設平均離子活性係數 $\gamma_{\pm}$ 保持不變，當電池充電到電位等於 3.0 V 時，計算 $ZnCl_2$ 的重量莫爾濃度 $b_{ZnCl_2} \text{ mol kg}^{-1}$ 。(10 分)