

二

• 歷屆試題詳解 •

3

技 化學工程

升學權威



勝利標誌

全國名師 主解

重慶圖書館

二 技

化學工程

物理化學・單元操作

主 解：全國名師

發行人：鄭 貴 夏

發行所：大維文化出版公司

台北市南陽街26號

本出版社經行政院新聞局核准登記

登記證號為局版台業字第2682號

法律顧問：賴 建 男 律師

事務所：台北市信義路二段218號

電話：(02)3944620-1

總經銷：大維文化出版公司

大維補習班

台北市南陽街26號

電話：(02)311-7122

(02)311-5035

劃撥帳號：579433

印刷者：龍岡彩色印刷文具有限公司

台北市富民街九十一巷五號

第一版 七十二年六月

版權所有



翻印必究

定價200元

給讀者獻禮

有人說：這是一個知識爆炸的時代。誠然，在這個升學競爭科技更新與知識發展迅速的年代，想充份有效地準備任何考試，都是一件相當不容易的事，大多數同學常問及：要準備考試有否捷徑？有否好書？我們無以回答。因此同學一再要求老師們能為他們寫本好書，在莘莘學子的殷切期盼下，我們終於禁不住地點頭，我們投下巨資，決心為專職同學盡一份心力，一連串成套的好書，將陸續出版，盼同學不再徬徨，有所助益。

協助專職同學深造，永遠是我們最高的信念。俗語說“工字不出頭”希望能讓它成為記憶。我們擁有一群年青、熱忱、學識經驗豐富的碩士以上名師，在默默地奉獻心力，所有步入“大維”的同學，都已體會到“步入大維，永不後悔”的至理，更肯定了“大維第一（TV First）”的美譽。這點是值得我們辛勤工作者安慰的。

大維同學與老師間所建立的深厚感情，是同業中罕見的，我們珍惜這份情誼。在感情交流中，我們瞭解到專職同學所需要的服務不僅至於二專、二技。同學常抱怨找不到真正有心辦插大及研究所班，且辦得好的，為擴大服務，我們將本著大維一貫的辦學精神，為需要服務的同学作插大及研究所班服務，希望瞭解我們的同學，予我們這群默默耕耘者鼓勵與關懷。

國立技術學院二年制歷屆試題詳解，是我們奉獻的開始，我們相信這次努力必能在廣大的讀者群中獲得迴響，我們更盼望我們點燃的智慧火花，能在知識的瀚海中激起壯闊的波濤，歷久彌新，永無止息。任何善意的建言與批評，都將給我們一針強心劑，令我們更加勤奮地工作與奉獻，我們由衷地期盼著。

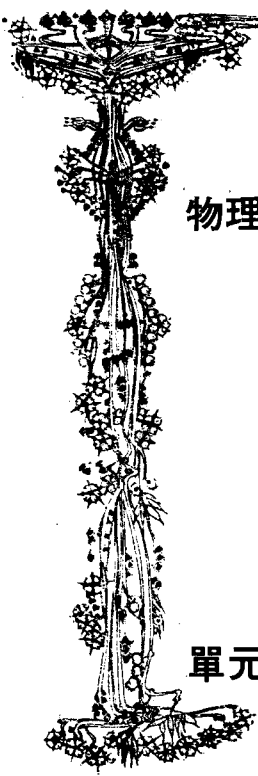
我們的信念“大維以同學成就為榮，同學以大維真誠為友”

我們的做法“真誠、踏實；絕不要噱頭”

我們的希望“大維伴隨同學的成就，成長茁壯！”



大維文化出版公司 謹啓



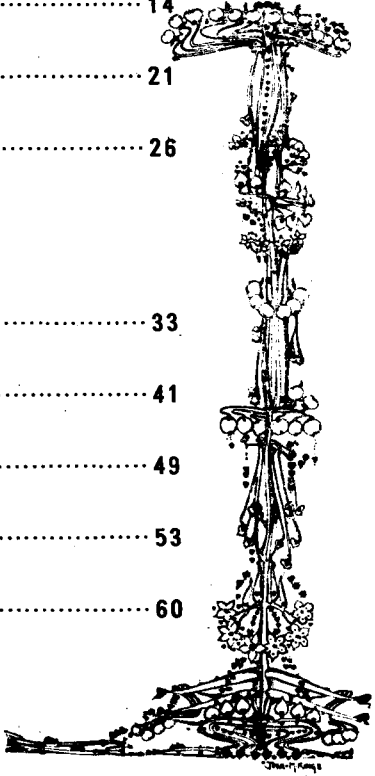
目 錄

物理化學

六十七學年度入學試題.....	1
六十八學年度入學試題.....	5
六十九學年度入學試題.....	14
七 十學年度入學試題.....	21
七十一學年度入學試題.....	26

單元操作

六十七學年度入學試題.....	33
六十八學年度入學試題.....	41
六十九學年度入學試題.....	49
七 十學年度入學試題.....	53
七十一學年度入學試題.....	60



六十七學年度物理化學試題詳解

壹、單一選擇題(一) (五題，每題二分，共十分)

1. 根據吉布士 (Gibbs) 相律，若 F 代表自由度，而有 C 個成份， P 個相存在時，則
(A) $F = C - P + 2$ (B) $F = C - P + 1$ (C) $F = C - P - 1$ (D) $F = C - P - 2$

【答案】：(A)

2. 放射性元素的半衰期 T 與放射性常數之乘積應為 (A) $\ln 3$ (B) $\ln 2$ (C) $\log 3$
(D) $\log 2$

【答案】：(B)

3. 熱力學第一定律為一個獨立系統的總 (A) 能量 (B) 熱量 (C) 動量 (D) 亂度，常為一定。

【答案】：(A)

4. 電鍍銀的電解液所含成份為 (A) $\text{Ag} + \text{CN}^-$ (B) $\text{Na} + \text{Ag}(\text{CN})_2^-$ (C) $\text{Ag} + \text{NO}_3^-$
(D) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{Cl}^-$

【答案】：(B)

5. 理想氣體之定律與氣體動力論導出之關係式顯示 (A) $PV = nRT = nmu^2$
(B) $PV = nRT = \frac{1}{2} nmu^2$ (C) $PV = nRT = \frac{1}{3} nmu^2$ (D) $PV = nRT = nmu$
(式中 m 為氣體分子量， u 為氣體分子速度)

【答案】：(C)

貳、單一選擇題(二) (五題，每題三分，共十五分)

6. 設 ΔT_b = 沸點上升度數， M 為稀薄溶液之容積莫耳濃度， m 為稀薄溶液之重量莫耳濃度， K_b 為莫耳沸點上升常數，則 (A) $\Delta T_b = K_b \cdot M$ (B) $\Delta T_b = K_b \cdot m$
(C) $\Delta T_b = M/K_b$ (D) $\Delta T_b = m/K_b$

【答案】：(B)

7. 一物質波的波長為 λ ，而質量為 m ，速度為 V ，則此物質波之動量與波長之關係為 (A) $mv = h/\lambda$ (B) $mv^2 = h/\lambda$ (C) $m\lambda = hv$ (D) $mv = h\lambda$

【答案】：(A)

8. 元素之化學性質取決於 (A) 元素之原子量 (B) 原子核內中子的數目 (C) 原子核內質子的數目 (D) 元素之原子的大小。

【答案】：(C)

9. 氣體在某一溫度以上時，加以任何高壓，都不使其變成液體，此一溫度 (A) Van der waals 溫度 (B) Avogadro 溫度 (C) Critical 溫度 (D) Minumun 溫度。

【答案】：(C)

10. 在一定的溫度及壓力下，各種氣體之擴散速率 u 與分子量 m 之關係為

(A) $u_1 m_1^2 = u_2 m_2^2$ (B) $u_1 m_1 = u_2 m_2$ (C) $u_1^2 m_1 = u_2^2 m_2$ (D) $u_1 m_2 = u_2 m_1$

【答案】：(C)

叁、單一選擇題(三) (十五題，每題五分，共七十五分)

11. 波爾 (Bohr) 之氫原子模型紋及電子繞核運動之角動量為 L ，則 $L =$

(A) $\frac{nh}{2\pi}$ (B) $2\pi nh$ (C) $2nh/\pi$ (D) $2\pi h/n$ (式中 n 為主量子數， h 為蒲朗克常數)

【答案】：(A)

12. 分子碰撞前所移動之平均距離，稱為平均自由徑 (mean free path) 其與碰撞

分子數 n 及分子直徑 d ，之關係式為 (A) $\ell = \sqrt{2}\pi/d^2 n$ (B) $\ell = 1/\sqrt{2}\pi d^2 n$
(C) $\ell = \sqrt{2}\pi/d^2 n$ (D) $\ell = 1/\sqrt{2}\pi d^2 n$

【答案】：(D)

13. 設 1000 克水中加入 1 克分子乙醇 (分子量 46) 得密度為 0.9992 克/毫升，

則其容積莫耳濃度為約 (A) 0.9992 M (B) 0.9992×2 M (C) 0.948 M
(D) $1/0.9992$ M

【答案】：(C)

14. 設二氧化碳，水與 C_nH_{2n} 之莫耳生成熱，分別為 Q_1 ， Q_2 與 Q_3 ，則 1 莫耳

C_nH_{2n} 之莫耳燃燒熱應為 (A) $nQ_1 + nQ_2 - Q_3$ (B) $nQ_1 + 2nQ_2 - Q_3$
(C) $Q_3 - nQ_1 - 2nQ_2$ (D) $nQ_1 + nQ_2 + Q_3$

【答案】：(A)

15. 若 AgCl 之 $K_{sp} = K_1$, AgBr 之 $k_{sp} = k_2$ 均在 25°C 下; 將 AgCl , AgBr 同時倒入水中, 當達成飽和溶液時, 溶液中 $[\text{Ag}^+]$ 爲 (A) $\sqrt{K_1 \times K_2}$
(B) $\sqrt{K_1 + K_2}$ (C) $\sqrt{K_1} + \sqrt{K_2}$ (D) $1/\sqrt{K_1 \times K_2}$

【答案】: (B)

16. 兩個電池 A ($\text{Zn}-\text{Ag}^+$) 與 B ($\text{Zn}-\text{Ni}^{++}$), 標準電壓各爲 1.5 伏, 0.5 伏, 若反向相聯, 則其雙電池總電壓等於 (A) 1.5 伏 (B) 2.0 伏 (C) 等於 $\text{Ni}^{++}-\text{Ag}^+$ 電池之標準電壓 (D) 等於同向相聯之總電壓。

【答案】: (C)

17. 有關電解質溶液之敘述, 下列何者爲誤? (A) 電導爲電阻之倒數其單位爲姆歐 (mho) (B) 當量電導 $\wedge = 1000 K/c$, 單位爲 $\text{cm}^2/\text{equiv} \cdot \text{ohm}$ 式中 K 爲電導率 $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$, c 爲 equiv/ℓ (C) 測定電解質水溶液之電導所用之電極, 通常係爲鉑製品 (D) 弱電解質當量電導隨濃度之增加而降低, 主要是由於電離度之增加

【答案】: (D)

18. 有 H_2 , CO , N_2 之混合氣體 10 升, 加入 10 升氧完全燃燒後, 容積爲 16 升 (水汽已冷凝), 已知生成之 CO_2 爲 2 升, 則原氣體之體積組成約爲 (A) 1:1:2 (B) 1:1:3 (C) 1:2:2 (D) 1:2:3

【答案】: (B)

19. 某工廠每日電解精製食鹽 1000 千克, 可得氫約爲 (A) 607 千克 (B) 303 千克 (C) 17 千克 (D) 910 千克。

【答案】: (A)

20. 氫在 0°C 時的分子平均速度爲多少? (A) 約爲 184 cm/sec (B) 約 1840 cm/sec (C) 約 184 m/sec (D) 約 1840 m/sec

【答案】: (D) 按: 分子平均速度 $= (8RT/\pi M)^{1/2}$, 此題之答案爲均方根速度。

21. $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{g})$, 反應速率 $= K[\text{A}][\text{B}]$ 。當 $P_A = \frac{1}{3} \text{ atm}$, $P_B = \frac{2}{3} \text{ atm}$ 時之速度爲 a , 若 $P_A = P_B = \frac{1}{2} \text{ atm}$, 則其反應速率變爲

(A) $\frac{1}{4} a$ (B) $\frac{8}{9} a$ (C) $\frac{1}{18} a$ (D) $\frac{9}{8} a$

【答案】：(D)

22. 熱力學第三定律為 (A) 所有物體在絕對零度時的熵為零 (B) 所有物體在絕對零度時的能量為零 (C) 所有物體在攝氏零度時的自由能為零 (D) 所有純結晶固體在絕對零度時的熵為零。

【答案】：(D)

23. K_a 與 ΔG° 之關係式為 (A) $\Delta G^\circ = -RT^2 K_a$ (B) $\Delta G^\circ = -RT \ln K_a$
(C) $\Delta G^\circ = (\ln K_a) / RT^2$ (D) $K_a = (\ln \Delta G^\circ) \cdot / RT^2$

【答案】：(B)

24. 用鉑電極電解 10% NaOH 溶液，通過 0.1 安培之電流十分鐘後，可產生氧幾毫克？（在 S.T.P. 下） (A) 2.49 (B) 24.9 (C) 0.249 (D) 0.498

【答案】：無

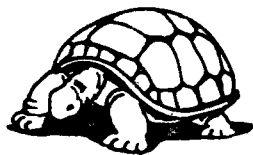
【詳解】：在陽極 $2OH^- \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$

$$\text{可產生氧} = \frac{0.1 \times 10 \times 60}{96500} \times \frac{1}{4} \times 32 \times 10^3 = 4.98 \text{ 毫克}$$

25. 氫 50 cc 從容器小孔流出需時 10 分，如在同一狀況下用氧 20 cc 需時幾分？
(A) 4 分 (B) 40 分 (C) 16 分 (D) 32 分。

【答案】：(C)

不要笑我慢！不要笑我鈍！
最後奪魁的可是我。



六十八學年度物理化學試題詳解

注意：(甲)不必抄題，但須依次作答。

(乙)答案須寫在試卷上，如答在試題上，不予計分。

(丙)題號必須寫在題號欄內，並應與試題號碼相符。

壹、單一選擇題(一) (五題，每題二分，共十分)

說明：以下 1. 至 5. 題，每題均有(A)(B)(C)(D)四個答案，其中只有一個是正確的答案。請在試卷上，將正確的答案標出。答對者，得題分二分，答錯者，倒扣題分的四分之一，未答者，得零分。

1. 有關理想氣體分子運動之敘述，何者是錯誤的：(A)溫度升高，則氣體分子的平均速度增大 (B)在一定溫度下，將氣體壓縮，則氣體分子的平均速度增大 (C)在同一溫度下，即使氣體分子的質量不同，氣體分子的平均運動能量相等 (D)在同一溫度下，質量輕的氣體分子的平均速度比重度的氣體分子要快。

【答案】：(B)

【詳解】：由氣體動力論 $PV = \frac{1}{3} n m \bar{v}^2$ ， $PV = nRT$ ，在定溫下，將氣體壓縮， P 增大， V 減小，故 PV 乘積為定值，氣體分子的平均速度不變

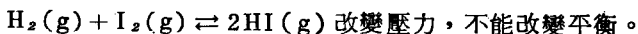
2. 下列敘述，何者絕對正確：(A)固體的溶解度，隨著溫度的上昇而增大 (B)不會因加熱而產生化學變化的固體物質，溫度升高時，經液體變成氣體 (C)如果溫度或壓力改變，化學平衡隨著移動 (D)在一可逆反應，若正反應是放熱反應，則其逆反應為吸熱反應。

【答案】：(D)

【詳解】：A. 有些固體的溶解度，隨著溫度上昇而降低。

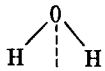
B. 有些固體物質，不變液體就直接變成氣體（昇華）。

C. 溫度或壓力改變，化學平衡不一定移動，如：



3. 水分子在分子對稱上來說是屬 (A) C_2 (B) C_3 (C) D_2 (D) D_3 分子

【答案】：(A)

【詳解】：水分子  旋轉 $180^\circ = \frac{2\pi}{n}$ ， $n = 2$ 故對稱為 C_2

4. 下列敘述，何者是錯誤的：(A) 稀薄醋酸水溶液之濃度減半時，氫離子濃度也減半 (B) PH 值減 1，氫離子濃度增加 10 倍 (C) 醋酸與醋酸鈉的混合水溶液中，添加少量的氫離子其溶液的 PH 值變化不大 (D) 以質子的授受來定義酸鹼時，則同一物質，可能有時成為酸，有時成為鹼。

【答案】：(A)

【詳解】：稀薄醋酸水溶液之 $[H^+] = \sqrt{K_a \cdot C}$ 故醋酸之濃度減半時， $[H^+]$ 變為原來之 $\frac{\sqrt{2}}{2}$ 倍。

5. 下列各反應條件中，其化學平衡不會向左右移動者為何：

- (A) 在 400°C ， 1 atm 下， $2\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ 的平衡成立，在此條件下，加入氫氣，保持 400°C ， 1 atm 。
- (B) 0.1 mol/l 之氨水 1 l ，溫度保持一定，在此條件下，加入氯化銨 0.1 mol ，至溶解之時。
- (C) 在 900°C ， 1 atm 下， $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$ 的平衡成立，在此條件下，加入碳，保持 900°C ， 1 atm 。
- (D) 0.1 mol/l 之氨水 1 l ，溫度保持一定，在此條件下，加入氯化銨 0.1 mol 及氫氧化鈉 0.1 mol ，至溶解之時。

【答案】：(C)

【詳解】： $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) = 2\text{CO}(\text{g})$

$$K_P = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} \quad \text{若溫度及壓力不變，僅加入碳，不足以改變平衡。}$$

貳、單一選擇題(二) (五題) 每題三分，共十五分

說明：以下 6 至 10 題，每題均有(A)(B)(C)(D)四個答案，其中只有一個是正確答案。

請在試卷上，將正確的答案標出，答對者，得題分三分，答錯者，倒扣題分的四分之一，未答者得零分。

6. 市面上出售的乾電池，是以碳棒為中心，鋅筒與碳棒之間，充填有 MnO_2 及 NH_4Cl 等，其中 NH_4Cl 之作用是 (A) 在電池內，作為化學反應的觸媒 (B) 在電池內，以還原劑發生作用 (C) 與 Zn^{+2} 作用，生成 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ (D) 只是提供電的傳導性，無其他作用。

【答案】：(D)

【詳解】：乾電池中， NH_4Cl 溶液為電解質，可以防金屬鹽之導電度不足。

7. 二氧化氮在高溫時，會分解達平衡狀態 $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$ ，二氧化氮 1 l 在某一定的溫度、壓力下使其分解，全部的體積變為 1.2 l 時，達到平衡狀態，則二氧化氮有幾%分解？（但所有氣體均視為理想氣體） (A) 10 (B) 20 (C) 30 (D) 40 %。

【答案】：(D)

【詳解】： $2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$

$$1 - 2\alpha \quad 2\alpha \quad \alpha$$

$$\text{平衡時總莫耳數} = (1 - 2\alpha) + 2\alpha + \alpha = 1 + \alpha$$

$$1 + \alpha = 1.2 \quad \therefore \alpha = 0.2 \quad 2\alpha = 0.4 = 40\%$$

8. 分子量一萬與二萬的聚合物粒子，等質量混合在一起的懸浮溶液 (suspension solution)，其數平均分子量 M_n (number average molecular weight) 為 (A) 1.50×10^4 (B) 1.33×10^4 (C) 1.67×10^4 (D) 1.25×10^4 。

【答案】：(B)

$$\text{【詳解】：} M_n = \frac{\sum_i i N M_i}{\sum_i N}$$

設分子量一萬與二萬的聚合物各有 A_g 則

$$M_n = \frac{\frac{A}{1 \times 10^4} + \frac{A}{2 \times 10^4}}{\frac{1}{1 \times 10^4} + \frac{1}{2 \times 10^4}} = \frac{4}{3} \times 10^4 = 1.33 \times 10^4$$

9. 氫的 Bohr 半徑如果是 $0.529 \text{ \AA}$ ，則 He^+ 的 Bohr 半徑是 (A) $0.529 \text{ \AA}$ (B) $\frac{1}{2} \times 0.529 \text{ \AA}$ (C) $2 \times 0.529 \text{ \AA}$ (D) $4 \times 0.529 \text{ \AA}$

【答案】：(B)

$$\text{【詳解】：Bohr 的氫原子半徑} \quad r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m Z e^2}$$

$$\text{He}^+ \text{ 之 } Z = 2, n = 1, \text{ 故其半徑爲 } \frac{0.529}{2} \text{ \AA}$$

10. 一個自發性的化學反應 (spontaneous reaction) 其吉布士能 (Gibbs energy) 的變化為 (A) $\Delta G > 0$ (B) $\Delta G = 0$ (C) $\Delta G < 0$ (D) 依情況，有時 $\Delta G > 0$ ，有時 $\Delta G < 0$ 。

【答案】：(C)

【詳解】：自發反應 $\Delta G < 0$

叁、單一選擇題(三) (十五題，每題五分，共七十五分)

說明：以下11.至25題，每題均有(A)(B)(C)(D)四個答案，其中只有一個是正確答案，請將試卷上，正確的答案標出，答對者，得題五分，答錯者，倒扣題分的四分之一，未答者，得零分。

11. 過氧化氫分解為水及氧時是一級反應，其速率常數為 0.041 min^{-1} ，則過氧化氫分解至原來的半量時，需時： (A) 16.9 min (B) 33.8 min (C) 67.6 min (D) 135.2 min。

【答案】：(A)

【詳解】：一級反應之半生期 $t_{1/2} = \frac{0.693}{0.041} = 16.9 \text{ min}$

12. 氣體常數 R (gas constant)，有很多表示法，下列何者是錯誤的：

- (A) $R = 8.31 \text{ (KPa} \cdot \text{dm}^3 \text{) / (mol} \cdot \text{°K)}$
- (B) $R = 8.31 \text{ (g} \cdot \text{m}^2 \text{) / (s}^2 \cdot \text{mol} \cdot \text{°K)}$
- (C) $R = 8.31 \text{ J / (mol} \cdot \text{°K)}$
- (D) $R = 0.082 \text{ (l} \cdot \text{atm) / (mol} \cdot \text{°K)}$

【答案】：(B)

【詳解】：應為 $R = 8.31 \text{ (Kg} \cdot \text{m}^2 \text{) / (sec}^2 \cdot \text{mol} \cdot \text{°K)}$

錯誤之處為 $1 \text{ Joule} \neq 1 \text{ g} \cdot \text{m}^2 / \text{sec}^2$

13. 熱力學式子裏，何者是錯誤的表示： (A) $C_p - C_v = \left[p + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$
 (B) $\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + P$ (C) $\left(\frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V$ (D) $C_p - C_v = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ 。

【答案】：(B)

【詳解】：應為 $\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P$

14. 受激的鈉原子 (excited sodium atom)，能放射出波長 5890 Å 的輻射，則在比輻射中光子 (photon) 的能量為 (A) $3.37 \times 10^{-19} \text{ joules}$ (B) $6.74 \times 10^{-19} \text{ joules}$ (C) $3.82 \times 10^{-21} \text{ joules}$ (D) $1.9 \times 10^{-21} \text{ joules}$

【答案】：(A)

【詳解】： $5890 \text{ Å} = 5.89 \times 10^{-8} \text{ cm} = \frac{3 \times 10^{10} \text{ cm/sec}}{5.89 \times 10^{-8} \text{ cm}} = 5.09 \times 10^{14} \text{ sec}^{-1}$

$$E = h\nu = 6.62 \times 10^{-34} \times 5.09 \times 10^{14} \\ = 3.37 \times 10^{-19} \text{ joules}$$

15. 假定分子為理想氣體，則氧分子 1 莫耳的恒壓分子熱與恒容分子熱的比值最接近者為： (A) 1.06 (B) 1.31 (C) 1.40 (D) 1.67

【答案】：(C)

【詳解】：雙原子分子之 $r = C_p/C_v = \frac{\frac{7}{2}R}{\frac{5}{2}R} = 1.40$

16. 一氧化碳的低分解能的紅外線光譜在 2170 cm^{-1} 顯示有吸收位置，則一氧化碳的力常數 (force constant) 為 (A) $4.61 \times 10^6 \text{ dyne/cm}$ (B) $3.67 \times 10^6 \text{ dyne/cm}$ (C) $2.80 \times 10^6 \text{ dyne/cm}$ (D) $1.90 \times 10^6 \text{ dyne/cm}$ 。

【答案】：(D)

【詳解】： $\nu_o = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \quad \therefore k = (2\pi\nu_o)^2 \mu$

$$\mu = \frac{12 \times 16}{12 + 16} \times \frac{1}{6.02 \times 10^{23}} = 1.139 \times 10^{-23}$$

$$\therefore k = (2 \times 3.14 \times 2170 \times 3 \times 10^{10})^2 \times 1.139 \times 10^{-23} \\ = 1.90 \times 10^6 \text{ dyne/cm}$$

17. 在某一個 2 級反應，其反應物質的初濃度相等，當 10% 反應時，需時 5 分鐘，則 90% 反應時，需時 (A) 45 分 (B) 105 分 (C) 205 分 (D) 405 分

【答案】：(D)

【詳解】： $2A \rightarrow B \quad \frac{1}{a} - \frac{1}{a_o} = kt$

$$\therefore \frac{1}{0.9a_o} - \frac{1}{a_o} = 5k \quad (1) \quad \frac{1}{0.1a_o} - \frac{1}{a_o} = kt \quad (2)$$

$$(2) \div (1) \quad t = 405 \text{ 分}$$

18. 把某些量的醋酸乙酯與 20 ml ， $2N \text{ NaOH}$ 及多量的水混合在一起，配成全體積為 1 l 的溶液，並分別在 10 min 及 20 min 之後各取此溶液 5 ml ，以 $0.01 N \text{ HCl}$ 滴定， HCl 的消耗量為 15.30 ml 及 14.6 ml 求醋酸乙酯最初的重量為幾克？ $[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 = 88.108]$ (A) 0.14 克 (B) 0.49 克 (C) 0.98 克 (D) 1.96 克 。

【答案】：(C)

【詳解】：設 a 、 b 分別為 NaOH 及醋酸乙酯之初濃度

$$\ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} = (b-a)kt$$

當混合為 1 l 時， $a = 0.04 \text{ N}$ 酸鹼滴定 $\text{NaVa} = \text{NbVb}$

at $t = 10\text{min}$ $a - X_1 = 0.036 \text{ N}$ ， $X_1 = 0.0094 \text{ N}$

at $t = 20\text{min}$ $a - X_2 = 0.0292 \text{ N}$ ， $X_2 = 0.0108 \text{ N}$

$$t=10 \text{ 代入公式 } \ln \frac{a(b-0.0094)}{b(0.0306)} = (b-a)k \times 10$$

$$\text{令 } \ln A = (b-a)k \times 10 \dots\dots\dots(1)$$

$$t=20 \text{ 代入公式 } \ln \frac{a(b-0.0108)}{b(0.0292)} = (b-a)k \times 20$$

$$\text{令 } \ln B = (b-a)k \times 20 \dots\dots\dots(2)$$

$$(2) \div (1) \text{ 得 } \ln B / \ln A = 2 \quad \therefore B = A^2$$

$$\frac{0.04(b-0.0108)}{b(0.0292)} = \left[\frac{0.04(b-0.0094)}{b(0.0306)} \right]^2$$

解之 $b = 0.0111 \text{ M}$ ，故酸酯之酯之最初重量為

$$88.108 \times 0.111 = 0.98 \text{ 克}$$

註：請注意(A)及(B)之答案必然不對

$$\text{因 } \frac{0.49}{88.108} = 0.0056 \text{ N} < 0.0108 \text{ N}$$

如果初濃度這麼小，不可能消耗 0.0108 N 之 NaOH

19. $\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$ ，此半反應的標準還原電位是 $+0.78 \text{ V}$ ，則在中性溶液時其還原電位多少？（假設所有參加反應的物質，均是單位濃度）（unit concentration） (A) 0.05 v (B) -0.05 v (C) 0.10 v (D) -0.10 v 。

【答案】：(B)

【詳解】： $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $E^\circ = 0.78 \text{ V} \dots\dots\dots(1)$

$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{OH}^-$ $E^\circ = -0.83 \text{ V} \dots\dots\dots(2)$

(1)+(2)， $\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2 + 2\text{OH}^-$

$$E^\circ = -0.05 \text{ V}$$

$$(2)\text{式} \text{中 } E^\circ = \frac{0.059}{n} \times \log K_w = 0.059 \times (-14) = -0.83 \text{ V}$$

20. 在 25°C ， $1/128\text{ N}$ 的醋酸的電導率 (specific conductance) 是 $0.0001381\text{ ohm}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ，氫離子及醋酸離子的當量電導度分別是 342 及 $41\text{ cm}^2\text{ ohm}^{-1}\text{ g-eq}^{-1}$ ，則此溶液的電離度 (degree of dissociation) 是 (A) 0.046 (B) 0.092 (C) 0.184 (D) 0.368 。

【答案】：(A)

【詳解】： $\Lambda = k \frac{1000}{C} = \frac{0.0001381 \times 1000}{1/128} = 17.6768$

$$\text{而 } \Lambda_0 = l_0\text{H}^+ + l_0\text{Ac}^- = 342 + 41 = 383$$

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} = 0.046$$

21. $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ ，其平衡常數 K_p 在 400°C 是 $1.64 \times 10^{-4}\text{ atm}^{-2}$ ， 500°C 時是 $0.144 \times 10^{-4}\text{ atm}^{-2}$ ，在此溫度範圍內，利用 N_2 與 H_2 合成 1 mole 的 NH_3 時，其生成熱為 (A) -50.32 Kcal (B) -25.16 Kcal (C) -12.58 Kcal (D) -6.29 Kcal 。

【答案】：(C)

【詳解】： $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ ， $K_p = \frac{P^2\text{NH}_3}{P_{\text{N}_2} \cdot P^3\text{H}_2}$

若改為 $\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2 = \text{NH}_3$ ， $K_p' = (K_p)^{1/2}$

400°C 時 $K_p = (1.64 \times 10^{-4})^{1/2} = 1.28 \times 10^{-2}\text{ atm}^{-1}$

500°C 時 $K_p = (0.144 \times 10^{-4})^{1/2} = 0.379 \times 10^{-2}\text{ atm}^{-1}$

$$\ln \frac{1.28 \times 10^{-2}}{0.379 \times 10^{-2}} = \frac{\Delta H}{R} \times \left(\frac{-100}{673 \times 773} \right)$$

$\therefore \Delta H = -12.58\text{ Kcal/mole}$

22. 水與冰的比容在 0°C 時分別是 1.001 cc.g^{-1} 及 1.0907 cc.g^{-1} ， 0°C ，冰的熔解熱是 79.8 cal.g^{-1} ，如外壓增加 1 atm 時，則熔點 (A) 升高 0.0150°C (B) 降下 0.0150°C (C) 升高 0.0075°C (D) 降下 0.0075°C 。

【答案】：(D)

【詳解】： $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$ ， $\therefore \frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{T(V_l - V_s)}{\Delta H}$

$$= \frac{278.15(1.0001 - 1.0907)}{79.8 \times 82/1.987} = -0.0075^{\circ}\text{C}$$

23. 把 1 mol 的單原子理想氣體，從 0 °C，1 atm 變成 100 °C，2.50 atm，其熵 (entropy) 的變化為 (A) -0.271 cal deg⁻¹ (B) +0.271 cal deg⁻¹ (C) -0.542 cal deg⁻¹ (D) +0.542 cal deg⁻¹。

【答案】：(A)

【詳解】：溫度及壓力都可改變的可逆過程

$$\Delta S = C_v \ln T_2 / T_1 + R \ln V_2 / V_1$$

$$V_1 = \frac{1 \times 0.082 \times 273.15}{1} = 22.4 \text{ l}$$

$$V_2 = \frac{1 \times 0.082 \times 373.15}{2.50} = 12.24 \text{ l}$$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta S &= \frac{3}{2} R \ln \frac{373}{273} + 1.987 \ln \frac{12.24}{22.4} \\ &= 0.930 - 1.20 = -0.270 \text{ cal deg}^{-1} \end{aligned}$$

24. 下列敘述，何者合乎正規溶液 (regular solution) 的定義 (A) 構成溶液的分子大小相同，其混合熱為零，混合的體積也沒有變化 (B) 分子間沒有化學的相互作用，以及沒有分子會合 (molecular association) 的非電解質溶液 (C) 構成溶液分子的大小，雖然不同，但混合熱為零 (D) 像界面活性劑的微粒 (micelle) 溶液，很多物質不溶於水，但會溶在微粒內部，成為透明的溶液。

【答案】：(B)

【詳解】：理想溶液之混合熱 $\Delta H_{\text{mix}} = 0$ ，混合體積 $\Delta V_{\text{mix}} = 0$ ，但混合熵

$$\Delta S_{\text{mix}} = - \left(\frac{\partial \Delta G_{\text{mix}}}{\partial T} \right)$$
，而所謂正規溶液，分子間無氫鍵或

Solvation 之作用，其混合熱 ΔH_{mix} 不等於零，但混合熵仍如理想溶液者，如 $\text{CH}_3\text{I}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 及 $\text{CH}_3\text{I}-\text{CCl}_4$ 之非電解質溶液即為 Regular solution

25. 有關實在氣體與理想氣體之敘述，何者最為恰當：(A) 若把溫度降低，則實在氣體變為液體或固體，但理想氣體不可能有此變化 (B) 把氣體加熱，所加的熱能轉變為氣體分子的運動能則溫度會上昇，在理想氣體中，所有的氣體分子的質量均假設相等，所以不論氣體的種類，同量的熱能使溫度上昇的程度應該都是相同的，但在實在氣體是氣體的種類不同，分子的質量也不同，所以溫度上昇的程度也不同 (C) 理想氣體是假設分子本身的體積為零，而實在氣體，分子本身具有固有體積，所以實在氣體 1 mol 所佔有之體積比在同溫同壓下的理想氣體 1 mol 所佔的體積為大 (D) 實在氣體，在標準狀況下，也極符合理想氣體方程式，但不在標準狀況時，就與理想氣體方程式不符合。

【答案】：(C)

【詳解】：(A)理想氣體分子間無作用力，分子體積幾近於零，遵守 $P V = nRT$ 。

但在低溫時，亦可液化或固化，其理想行為僅限於氣體。

(B)並非所有理想氣體之質量及比熱均相等。

(C)以凡得瓦爾氣體為例 $(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$ ，若不考慮分子

間作用力產生之內壓，則 $V = \frac{RT}{P} + b$

同溫同壓下，1 mole 真實氣體所佔有之體積大於理想氣體，

二者之差別為前者有拒外體積，而後者無。

(D)在高溫低壓下，實在氣體才較符合理想氣體方程式。

就這樣子順風掌航，
繼續前行，準沒錯！

