

等 別：三等關務人員考試

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。

- 一、有一卡諾機 (Carnot engine) 操作於高溫  $327^{\circ}\text{C}$  及低溫  $27^{\circ}\text{C}$  之間。試問：
- (一)若該機效率為 0.25，當該機自高溫熱庫吸了 600 焦耳的熱量，該機對外作了多少功？放了多少熱到低溫熱庫？(5 分)
  - (二)當卡諾機運行一循環後，高溫熱庫、低溫熱庫及卡諾機本身的熵 (entropy) 各改變多少？(10 分)
  - (三)該機可能的最大效率為何？如何達到此最大效率？(5 分)
- 二、成分 A 及 B 混合溶液的超額莫耳吉布斯自由能 (excess molar Gibbs free energy)， $\Delta G_m^E$ ，可表示為： $\Delta G_m^E = RTx_A(1-x_A)\{a - b(2x_A - 1) + c(x_A - 1)^2\}$  其中 a, b, c 為常數， $x_A$  為 A 的莫耳分率 (mole fraction)， $R$  為氣體常數， $T$  為絕對溫度。將 1 莫耳的 A 及 3 莫耳的 B 混合，試問此溶液的混合吉布斯自由能 (Gibbs free energy of mixing)。(10 分)
- 三、由連續反應，反應物 A 生成 B，B 生成 C，C 再生成 D。假設 A 的濃度維持固定為 a，D 一產生則立刻移除。A 到 B，B 到 C，C 到 D 的速率常數 (rate constant) 分別為  $k_1$ 、 $k_2$  及  $k_3$ ，對應的逆向反應之速率常數則分別為  $\overline{k_1}$ 、 $\overline{k_2}$  及  $\overline{k_3}$ 。試計算在穩態 (steady state) 時，B 及 C 的濃度。(15 分)
- 四、紅外線光譜圖上的吸收頻率常以波數 (wave number)， $\text{cm}^{-1}$ ，表示。若一吸收頻率為  $3000 \text{ cm}^{-1}$ ，試問對應了多少能量 (以焦耳表示)？多少波長 (以 nm 表示)？(普蘭克常數， $h = 6.625 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ) (10 分)
- 五、相同的物質但具不同大小的兩種顆粒，假設表面張力相同，將兩種不同顆粒作比較，
- (一)何者蒸氣壓較高？(5 分)
  - (二)何者融點 (fusion point) 較高？(5 分)
  - (三)試以熱力學觀點解釋你的答案。(5 分)
- 六、有一電池簡圖為  $\text{Ag(s)} \mid \text{AgBr(aq)} \mid \text{AgBr(s)} \mid \text{Ag(s)}$
- (一)寫出電池還原極及氧化極的半反應，及電池的全反應。(10 分)
  - (二)在  $25^{\circ}\text{C}$  時  $\text{AgBr(s)}$  的溶解度為  $2.6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ，試求該電池在此溫度下的標準電位。(法拉第常數  $F = 96500 \text{ coul mol}^{-1}$ ，氣體常數  $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) (10 分)
- 七、解釋名詞：
- (一)共沸點 (azeotropic point) (5 分)
  - (二)熱力學第三定律 (5 分)