

102年公務人員特種考試關務人員考試、102年公務人員特種考試稅務人員考試、102年公務人員特種考試海岸巡防人員考試、102年公務人員特種考試移民行政人員考試、102年特種考試退除役軍人轉任公務人員考試及102年國軍上校以上軍官轉任公務人員考試試題

代號：13870 全一張
(正面)

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、請證明理想氣體在恆溫下，其熱焓值(enthalpy)不會隨壓力而變。(20分)

參考公式：

$$dU = TdS - PdV; dH = TdS + VdP; \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T; \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

二、水(1) + 甲醇(2)混合物系統的過剩莫耳體積變化量(excess molar volume, V^{ex} , m^3/mol)與組成(莫耳分率 x_1 與 x_2)間的關係可用Redlich-Kister模式表示：

$$V^{ex} = x_1x_2[a_0 + a_1(x_1 - x_2) + a_2(x_1 - x_2)^2 + a_3(x_1 - x_2)^3]$$

由一系列之甲醇水溶液密度量測的數據，求得 298 K 下上式中之參數值分別為：

$a_0 = -4.00 \times 10^{-6}$, $a_1 = -0.178 \times 10^{-6}$, $a_2 = 0.5418 \times 10^{-6}$, $a_3 = 0.605 \times 10^{-6}$ 。已知純水在此溫度下的密度為 1.0 g/cm^3 ，純甲醇的密度為 0.78 g/cm^3 。今在 298 K 下，以水：甲醇=1：1的莫耳比調製 100 cm^3 的甲醇水溶液，試計算：

(一)該甲醇水溶液的密度。(15分)

(二)調製此溶液時，各需水與甲醇多少公克？(5分)

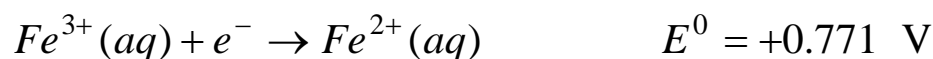
三、一個2級化學反應在 298 K 時，其速率常數為 $5.70 \times 10^{-5} \text{ dm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{s})$ ，在 313 K 時，其速率常數為 $1.64 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{s})$ ：

(一)請計算活化能(activation energy)與指數前因子(pre-exponential factor)。(10分)

(二)利用過渡狀態理論求在 298 K 時，該反應的活化自由能(Gibbs energy of activation)。(5分)

(Boltzmann 常數： $k_B = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ ；Planck 常數： $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ； $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$)

四、由下列還原反應之標準電位：



計算 $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3e^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$ 之半反應標準電位。(10分)

(法拉第常數： $F = 96485 \text{ C/mol}$)

(請接背面)

102年公務人員特種考試關務人員考試、102年公務人員特種考試稅務人員考試、102年公務人員特種考試海岸巡防人員考試、102年公務人員特種考試移民行政人員考試、102年特種考試退除役軍人轉任公務人員考試及102年國軍上校以上軍官轉任公務人員考試試題

代號：13870 全一張
(背面)

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)

五、在不同溫度下測得 $Pt(s) | H_2 | HBr(aq) | AgBr(s) | Ag(s)$ 電池的標準電位，其數據可用下列多項式來表示：

$$E^{\circ}_{cell} / V = 0.07131 - 4.99 \times 10^{-4}(T / K - 298) - 3.45 \times 10^{-6}(T / K - 298)^2$$

請計算此電池反應在 298 K 時的標準自由能、焓與熵。(15分)

六、(一)請列出一典型的熱機循環(heat engine cycle)中所包含的4個主要單元，並將各單元在熱機循環中的相對位置繪一簡圖表之，也請標出工作流體流動的方向。(10分)

(二)請將熱機循環示意圖手繪於某工作流體的溫度-熵($T-S$)圖上，並在 $T-S$ 圖上標出各單元及工作流體流動的方向。(10分)