

101年公務人員特種考試外交領事人員外交行政人員考試、101年公務人員特種考試國際經濟商務人員考試、101年公務人員特種考試法務部調查局調查人員考試、101年公務人員特種考試國家安全局國家安全情報人員考試、101年公務人員特種考試民航人員考試、101年公務人員特種考試經濟部專利商標審查人員考試試題

代號：80670

全一張
(正面)

考試別：專利商標審查人員

等別：三等考試

類科組：一般化工

科目：物理化學（包括化工熱力學）

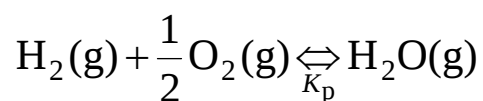
考試時間：2小時

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。

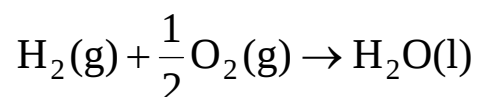
一、考慮下列氫氣的燃燒反應：



利用試題後附列的熱力學參數回答下列子題：

- (一)分別計算溫度在 298 K 和 1500 K 時，上述燃燒反應的標準反應焓（enthalpy）、標準反應熵（entropy）、標準吉伯斯自由能（standard Gibbs free energy）。（12 分）
- (二)溫度在 298 K 和 1500 K 時，上述燃燒反應的平衡常數 K_p 為何？（6 分）
- (三)若將家裡的瓦斯爐燃料換成氫氣，利用上述的反應燃燒生熱，且燃燒所需的氧氣皆由空氣提供。問在理想狀況下火焰最高的溫度為何？（假設室溫為 298 K，氣壓為 1 bar，空氣中 1/4 為氧氣，3/4 為氮氣）（6 分）
- (四)假設我們利用氫氣和空氣的燃燒反應來建構一可逆的卡諾熱機（reversible Carnot engine）。此引擎運作在 298 K 和子題(三)所得的燃燒溫度之間。請問此卡諾熱機的熱效率（efficiency）為何？（6 分）
- (五)使用子題(四)的卡諾引擎燃燒一莫耳的氫氣。請問在理想狀態下最多可獲得多少的淨功（net work）？（6 分）

二、接續第一大題，再考慮氫氣的燃燒反應，不同的是此次反應產生液態水：



在 298 K，1 bar 氣壓下，依上述燃燒反應，建構一 H_2/O_2 的燃料電池（fuel cell），直接將燃燒反應釋出的能量以電功（electric work）方式輸出。利用試題後附列的熱力學參數，回答下列子題。

- (一)計算溫度在 298 K 時上述反應的標準焓（standard enthalpy）及標準吉伯斯自由能（standard Gibbs free energy）。並計算理想的熱能轉換成電功（electric work）的效率（ideal first-law efficiency）。（12 分）
- (二)計算溫度在 298 K 時，此燃料電池的理想標準電動勢（ideal standard potential of the cell）。（5 分）
- (三)我們日常生活中，最常使用的是汽油或柴油發電。只有在特殊需求時才會考慮燃料電池。試從能量轉換效率的學理上，討論為何後者的發展潛力優於前者。（7 分）

（請接背面）

101年公務人員特種考試外交領事人員外交行政人員考試、101年公務人員特種考試國際經濟商務人員考試、101年公務人員特種考試法務部調查局調查人員考試、101年公務人員特種考試國家安全局國家安全情報人員考試、101年公務人員特種考試民航人員考試、101年公務人員特種考試經濟部專利商標審查人員考試試題

代號：80670

全一張
(背面)

考試別：專利商標審查人員

等別：三等考試

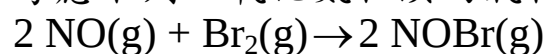
類科組：一般化工

科目：物理化學（包括化工熱力學）

三、解釋下列名詞或現象：

- (一)海森堡測不準原理 (Heisenberg's uncertainty principle) (5分)
- (二)量子力學的穿隧效應 (tunneling effect) (5分)
- (三)黑體輻射 (black body radiation) (5分)
- (四)氫鍵 (hydrogen bond) (5分)

四、考慮下列一氧化氮和溴的氣相反應：

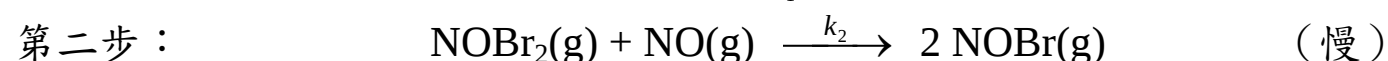
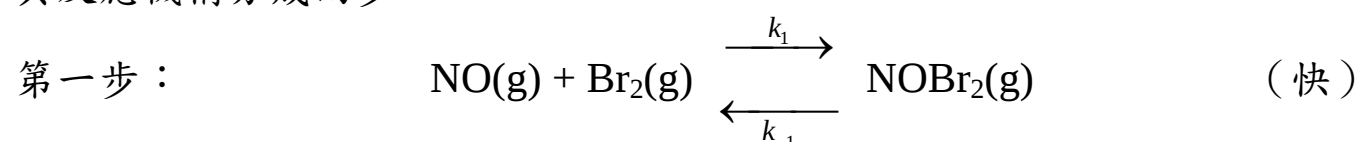


由實驗得知反應速率定律為：

$$-\frac{d[\text{NO}]}{2dt} = -\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{NO}]^2[\text{Br}_2]$$

其中 k_{obs} 為觀測到的反應速率常數。

其反應機構分成兩步：



其中 k_1 , k_{-1} , k_2 為各基元反應的反應常數。請依上述反應機構回答下列問題：

- (一)寫下 $[\text{NO}]$, $[\text{Br}_2]$ 及 $[\text{NOBr}_2]$ 三種物種的反應速率定律式。(9分)
- (二)使用穩定態近似法 (steady state approximation) 導出上述反應機構的反應速率定律式。(6分)
- (三)假定第一步反應很快，進入準平衡狀態 (quasi-equilibrium state)。進一步簡化(二)所得的方程式，將 k_{obs} 以 k_1 , k_{-1} , k_2 表示出來。(5分)

相關熱力學參數：

(一)定壓 (1 bar) 下的莫耳熱容 (C_p) ($\text{J/mol} \cdot \text{K}$)

$$\begin{array}{lll} \text{O}_2\text{(g)} = 29.4 & \text{H}_2\text{(g)} = 28.8 & \text{H}_2\text{O(l)} = 75.3 \\ \text{H}_2\text{O(g)} = 33.6 & \text{N}_2\text{(g)} = 29.1 & \end{array}$$

(二)壓力 1 bar，溫度 298 K 的標準生成焓 (H_f° , standard enthalpy of formation) (kJ/mol)

$$\text{H}_2\text{O(l)} = -286 \quad \text{H}_2\text{O(g)} = -242$$

(三)溫度 298 K 的標準莫耳熵 (S° , standard molar entropy) ($\text{J/mol} \cdot \text{K}$)

$$\begin{array}{lll} \text{H}_2\text{(g)} = 130.6 & \text{O}_2\text{(g)} = 205.1 & \text{H}_2\text{O(g)} = 188.8 \\ \text{H}_2\text{O(l)} = 69.9 & & \end{array}$$

(四)相關常數：

$$\text{氣體常數 } R = 0.0821 \text{ L atm K}^{-1}\text{Mol}^{-1} = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}; \quad 1 \text{ J} = 1 \text{ Pa m}^3; \quad 1 \text{ L atm} = 101.3 \text{ J}$$

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ torr} = 1.01325 \text{ Bar}$$

$$1 \text{ volt Faraday} = 96500 \text{ J}$$