

114年公務人員高等考試三級考試試題

類 科：化學工程

科 目：物理化學（包括化工熱力學、動力學）

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。

(三)本科目除專門名詞或數理公式外，應使用本國文字作答。

一、苯的正常沸點為 353.24 K，且液態苯在 25°C 時的蒸氣壓為 1.47×10^4 Pa。另已知苯的熔化熱（enthalpy of fusion）為 9.95 kJ mol^{-1} ，而固態苯在 -40°C 時的蒸氣壓為 203 Pa。假設汽化熱與昇華熱不隨溫度而變，試估算：

(一)苯的汽化熱（enthalpy of vaporization）。（7 分）

(二)苯的汽化熵（entropy of vaporization）。（5 分）

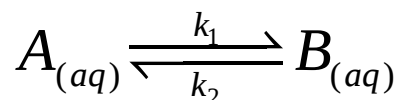
(三)苯的昇華熱（enthalpy of sublimation）。（4 分）

(四)苯的三相點（triple point）溫度與壓力。（10 分）

提示：克勞修斯-克拉伯隆方程式（Clausius-Clapeyron equation）：

$$\frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

二、有一可逆化學反應式如下：



已知正反應速率常數（ k_1 ）為 $2(\text{min}^{-1})$ ，逆反應速率常數（ k_2 ）為 $1(\text{min}^{-1})$ 。初始時，A 的濃度為 1.0 M，且 B 的濃度亦為 1.0 M，反應溫度維持在 298 K。試回答下列問題：

(一)寫出只以 A 的濃度（ C_A ）為參數的反應速率定律式（rate law），並推導出 C_A 隨時間（t）變化的函數。（16 分）

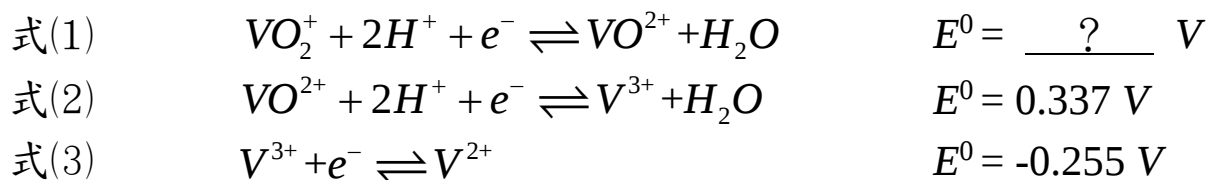
(二)計算 298 K 時反應的平衡常數（ K ）、標準吉布士能（standard Gibbs energy, ΔG^0 ）與平衡時的 C_A 。（9 分）

(三)當 B 的濃度增加到 1.2 M 所需要的時間為何？又此時的反應吉布士能（ ΔG ）為何？（10 分）

(四)若 333 K 時，該反應平衡常數為 1.8，且假設 298~333 K 的反應熱（enthalpy of reaction）為定值，試求反應熱。（8 分）

三、電子可用來測定晶體表面的結構。為了產生繞射，電子的波長應該要與晶格常數 (lattice constant) 在同一個數量級，而晶格常數一般約為 $3 \text{ \AA}$ 。試計算這樣的電子具有多少電子伏特 (eV) 的能量？已知普朗克常數 (Planck constant) 為 $6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$ ；一個電子質量為 $9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$ ；一個電子電量為 $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ ； $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ 。(7 分)

四、全鈮氧化還原液流電池 (VRFB) 是具有潛力的儲能系統，與其相關的反應物質在 298 K 的標準生成吉布士能 (ΔG_f^0) 如表一。另外，以下為三個與鈮 (V) 相關的半反應方程式與其標準還原電位 (standard reduction potentials, E^0)，其中式(1)與式(3)為 VRFB 電池兩極主要半反應。



表一 298 K 的標準生成吉布士能 (standard Gibbs energy of formation)						
物質	VO^{2+}	VO_2^+	V^{2+}	V^{3+}	H^+	H_2O
$\Delta G_f^0 (\text{kJ mol}^{-1})$	-446.4	-587.0	?	?	0	-237.1

上述資料待補齊，且已知法拉第常數 (Faraday constant) 為 96485 C mol^{-1} ，試回答下列問題：(每小題 12 分，共 24 分)

(一)將資料有缺處補齊，亦即計算出式(1)的標準還原電位 (E^0)、 V^{2+} 的 ΔG_f^0 與 V^{3+} 的 ΔG_f^0 。

(二)寫出該電池在 298 K 下的全反應電動勢 (E) 之能斯特方程式 (Nernst equation)，形式為 $E = A - B \times \log\{Q\} + C \times \text{pH}$ ，其中 E 的單位為伏特 (V)；必須求出 A、B 和 C 的值，且 $A > 0$ 、 $B > 0$ ，C 未限制正負； Q 為各物質活性的關係。