

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°C 及低溫 27°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）， ΔG_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）， cm^{-1} ，表示。若一吸收頻率為 3000 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°C 時 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）