

甲. 化學熱力學部分

一. 請證明二相平衡系統(system)內飽和蒸氣壓( $P^{sat}$ )與溫度( $T$ )有下列關係式(Clapeyron 式)

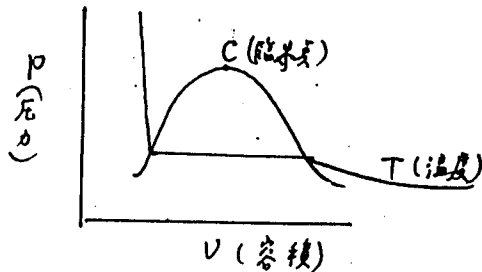
$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{\Delta H^{(g/\beta)}}{T \Delta V^{(g/\beta)}}$$

式中  $\Delta H^{(g/\beta)}$  為相轉移潛熱加蒸發熱等;  $\Delta V^{(g/\beta)}$  為相轉移摩耳容積改變. (10%)

二. 請證明  $\left. \frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)} \right|_P = H$

式中  $G$  為 Gibbs 自由能,  $H$  為焓;  $T$  絕對溫度;  $P$  壓力 (10%)

三. 有 A, B = 支試管, 管內最初的水為氣-液相共存狀態. 把此二支試管從事定容加熱過程(process). 若 A 試管內的最終狀態為飽和液體, B 試管內的最後狀態為飽和蒸氣. 請在下給 P-V-T 圖的適當位置分別表示 A, B 試管經歷的定容加熱過程.



(10%)

四. 已知  $\text{CaO}(s) + \text{H}_2\text{O}(l) = \text{Ca}(\text{OH})_2(s)$  的反應熱  $\Delta H_{p,c} = -15,260 \text{ cal mole}^{-1}$ . 請問在  $18^\circ\text{C}$  恆溫下進行此反應時, 每摩耳  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  生成時, 其反應器對外界(surrounding) (恆溫槽) 的熵改變多少? (10%)

五. 請證明理想氣體經歷絕熱可逆過程時, 其壓力  $P$  與溫度  $T$  有下列的狀態方程式

$$\frac{T}{T_1} = \left(\frac{P}{P_1}\right)^{\gamma-1/\gamma}$$

$\gamma = C_p/C_v$ . (提示: 利用熱力學第一定律式) (10%)

\* 化學動力學試題在第二頁

乙. 化學動力學部分：(每題十分)

六a 以微分法 (differential method) 和積分法分析實驗數據, 進而求出反應速率表示式, 各有何優點?

b. 推測一個反應的機構 (mechanism) 有何準則 (Guidelines) 可資遵循引用?

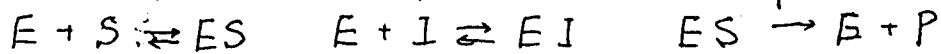
七 追蹤反應進行的狀況有物理和化學兩種方法.

a. 各有何優點?

b. 舉出五種物理分析法.

八. 何謂 Relaxation technique. 試舉例說明之.

九. 某一酶毒反應:  $S \rightarrow P$  之 mechanism 如下:



$S = \text{substrate}$ ,  $P = \text{product}$ ,  $I = \text{inhibitor}$ .

試導出速率表示式 (rate expression)

十. 已知  $A + B \rightarrow R$  為以固體觸媒催化之氣相反應. 且知 (1)  $A$  和  $R$  皆可被觸媒吸附, 而  $B$  則否, (2) 表面反應 (surface reaction) 為速率決定 (限制) 步驟 (rate-determining step). 試導出反應速率表示式. b. 溫度之升降對反應階次 (order) 有何影響?