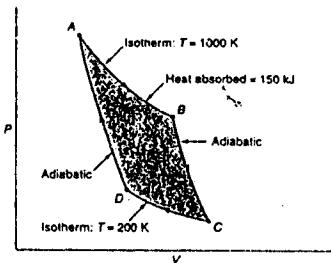


資深物理所 三

1. 一理想氣體之可逆Carnot cycle如圖一所示。試求：(a)此熱機之效率(efficiency)，(b)在恆溫壓縮過程，有多少熱會釋放至外界( $T=200\text{K}$ )？(c)在 $1000\text{K}$ 下進行恆溫膨脹，系統之熵(entropy)有何變化？(d)在 $1000\text{K}$ 下進行絕熱膨脹，系統之熵(entropy)有何變化？(e)整個Carnot cycle之熵(entropy)有何變化？(f)在A $\rightarrow$ B之過程中，系統之Gibbs自由能有何變化？(18%)



圖一 P-V diagram for an ideal gas.

2.  $\text{CaCO}_3-\text{CaO}-\text{CO}_2$ 系統中， $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ ，試問：  
(a) 當此三成分均存在之平衡相時，系統之自由度多少？(2%)(b) 計算 $25^\circ\text{C}$ 時之平衡常數值(2%)，(c) 在 $25^\circ\text{C}$ 下，若 $\text{CO}_2$ 之壓力大於其平衡壓力，則此系統之成分有那些？(1%)(d) 當溫度幾度時  $\text{CO}_2$ 的平衡壓力為1 bar ?(3%)

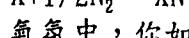
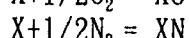
已知數據( $25^\circ\text{C}$ ):

	$\Delta_f H^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta_f G^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$
$\text{CaCO}_3(\text{s})$	- 1206.9	- 1128.8
$\text{CaO}(\text{s})$	- 635.1	- 604.0
$\text{CO}_2(\text{g})$	- 393.51	- 394.36

3. 回答下列問題：(10%)

- (a) 對於 $\text{C}(\text{graphite})=\text{C}(\text{diamond})$ 之反應，已知在 $25^\circ\text{C}$ ， $1.013 \text{ bar}$ 下 $\Delta_f G^\circ = 2900 \text{ J mol}^{-1}$ 。你如何判斷高壓下有利於鑽石(diamond)之生成？已知密度：graphite 為  $2.25 \text{ g mol}^{-1}$ ，diamond 為  $3.50 \text{ g mol}^{-1}$ 。

- (b) 某金屬X與 $\text{O}_2, \text{N}_2$ 之反應式如下：



在空氣氣氛中，你如何判斷那一個產物較易生成？寫出所需要的資料。

(背面仍有題目，請繼續作答)

4. 是非題(若答非，請簡單改正之。答錯倒扣二分。)(24%)
- ( )1. 弱酸不易解離，主要係因解離時熵(entropy)減小。
  - ( )2. 當理想氣體進行恆溫膨脹時，系統之內能 $\Delta U=q+w=0$ ，即所吸收的熱完全轉換為功。此與熱力學第二定律相違背。
  - ( )3. 判斷一程序之是否自發，若以熵(entropy)來判斷，需考慮系統與環境(surroundings)之總和；若以Gibbs自由能來判斷，則僅需考慮系統即可。
  - ( )4. 對任何循環程序(cyclic process)而言， $\oint \frac{dq}{T} = 0$  恒成立。
  - ( )5.  $H_2$ 與 $O_2$ 反應生成水係一放熱反應。若以燃料電池方式使 $H_2$ 與 $O_2$ 反應所得電功，必定比經燃燒後以熱機轉為機械功為大。
  - ( )6. 100ml  $H_2O$ 與100ml  $H_2SO_4$ 混合後體積變為184ml，此係因 $H_2O-H_2SO_4$ 之作用力較 $H_2O-H_2O$ 及 $H_2SO_4-H_2SO_4$ 為大之故。
  - ( )7. 外界壓力增大時，水的蒸氣壓會減小。
  - ( )8. 一個已發生之化學反應，必定其 $\Delta G < 0$ ；反之，若已知 $\Delta G < 0$ ，則此反應必能進行。

5. Figure 2 is a schematic temperature -composition section showing peritectic as well as eutectic crystallization involving forsterite, enstatite, and silica phases. Please point out:

- 5.1. What are the temperatures of the peritectic and eutectic points in the system? (10%)
- 5.2. If a melt with the chemical composition X is cooled to temperatures d, e, and f, what phase(s) will occur at each of the temperature? Explain it based on the phase rule. (30%)

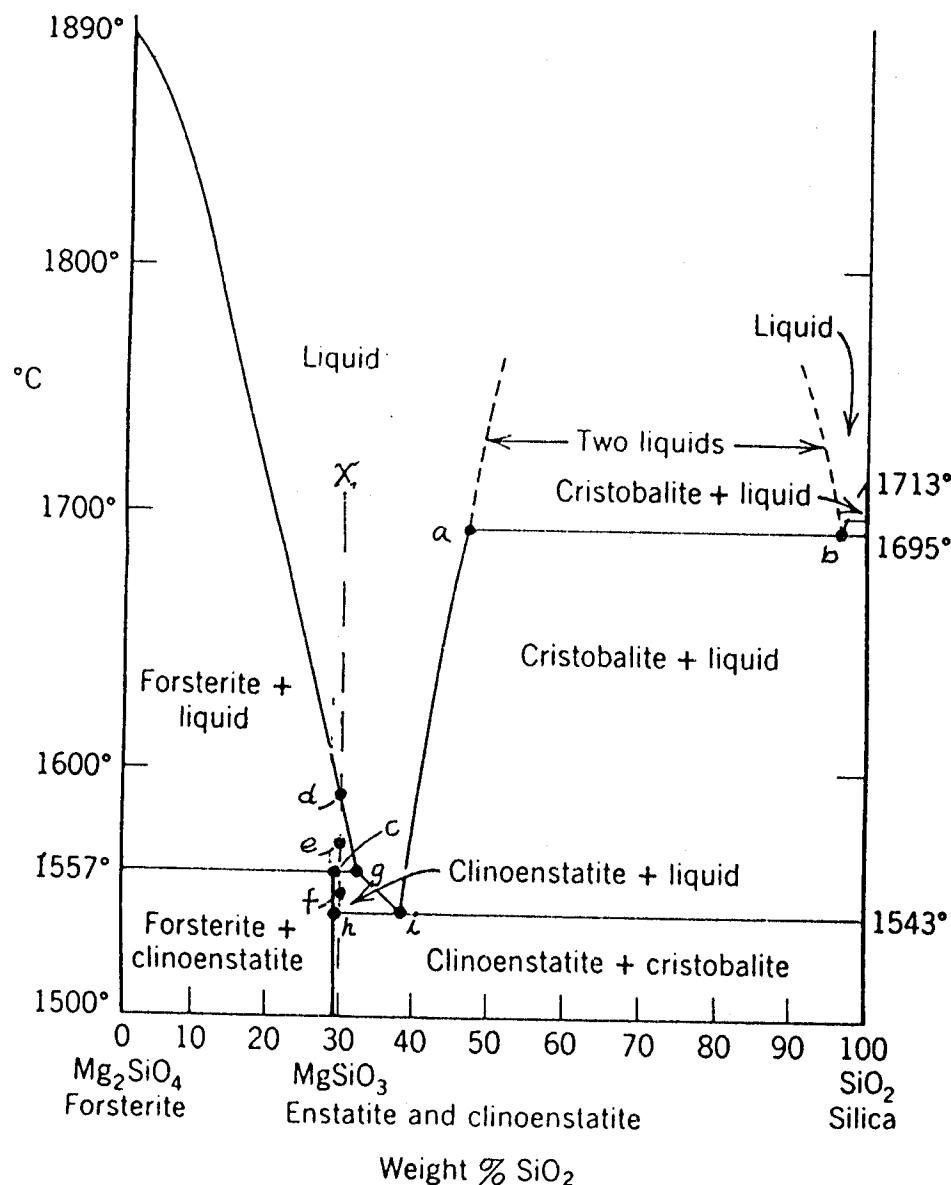


Figure 2