

八十五學年度國立台灣工業技術學院研究所碩士班招生考試

所別：纖維及高分子工程技術研究所 組別：高分子組

科目：物理化學

[說明] 本試題有選擇 10 題，每題 3 分，每題只有一個答案，答錯不倒扣。另有計算及證明 2 題，每題 10 分。

試題內容含：①化學熱力學；②化學動力學；③結構化學；④統計力學；⑤物理有機化學。

[常數] h = Planck 常數 k = Boltzmann 常數 R = 氣體常數 = $8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$

I、選擇題 (請選一最正確答案)

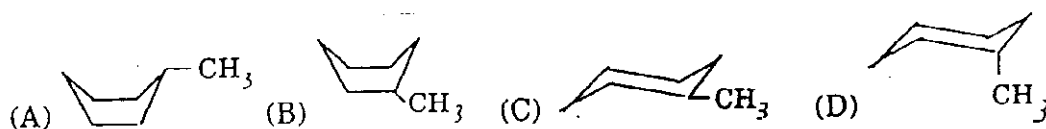
- 純物質的三相點，其自由度 (degree of freedom) 為
(A) 3 (B) 2 (C) 1 (D) 0
- 測定水溶液中水活性係數 (activity coefficient) 不能用下列那種方法？
(A) 凝固點下降法 (B) 水蒸汽壓力法 (C) 量熱法 (D) 滲透壓法
- 理想氣體經一等溫可逆膨脹過程，則系統
(A) ΔU (內能變化) > 0 (B) ΔS (熵變化) $= 0$ (C) $\Delta S < 0$
(D) ΔG (Gibbs 自由能變化) < 0
- 1 mole 單原子理想氣體從溫度 300 K 絕熱壓縮到 500 K 時，其焓變化 (ΔH) =
(A) 0 (B) 4157 J (C) 2494 J (D) -2494 J
- 雙參數普遍化壓縮係數 (generalized compressibility) 圖 (即 $z = z(P_r, T_r)$) 的建立是基於
(A) Van der Waals 方程式 (B) Schrödinger 方程式
(C) 對應狀態原理 (principle of corresponding states) (D) Van't Hoff 方程式
- 化學動力學的過渡狀態理論 (transition-state theory) 的要點是
(A) 指數前因子與溫度無關 (B) 在反應物與活化複體間形成平衡
(C) 反應物分子須碰撞 (D) 反應速率與活化能有關係
- 粒子的配分函數 (partition function) 可表為
(A) $\sum_i g_i \exp(-\frac{\epsilon_i}{kT})$ (B) $\sum_i \exp(-\frac{\epsilon_i}{kT})$ (C) $\prod_i g_i \exp(-\frac{\epsilon_i}{kT})$
(D) $\prod_i \exp(-\frac{\epsilon_i}{kT})$
(g_i = 簡併度 (degeneracy) ϵ_i = 能階 i 之能量)
- 下列化合物在光照下與溴的四氯化碳溶液作用，那一個反應最快？
(A) 苯 (B) 環己烷 (C) 甲苯 (D) 氯苯
- 溴甲烷與下列離子進行 S_N2 取代反應 (substitution reaction) 時，那一個反應性最強？
(A) $C_2H_5O^-$ (B) HO^- (C) $C_6H_5O^-$ (D) CH_3COO^-
- $C_6H_{11}CH_3$ 的下列構形 (conformation) 中那一個最穩定？



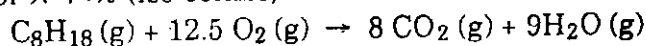
八十五學年度國立台灣工業技術學院研究所碩士班招生考試

所別：纖維及高分子工程技術研究所 組別：高分子組

科目：物理化學



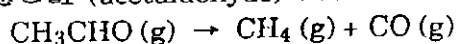
II、1 mol 異辛烷 (iso-octane) 燃燒反應如下：



此反應在 25°C 時測得標準態反應焓 (ΔH°) = -5100 kJ/mol。並由手冊得知反應熵 (ΔS°) = 422 J/mol·K。 (標準態：25°C, and 1 bar。 1 atm = 1.01325 bar)

- (A) 求 127°C 總壓 1 bar 時，此反應的壓力平衡常數 (K_p)。並列出此計算的假設。(5%)
- (B) 請說明手冊值 ΔS° 是如何由實驗數據估計得到。並列出使用的理論關係式。(5%)

III、考慮乙醛 (acetaldehyde) 的氣相分解反應，在一恆容反應器中進行：



乙醛反應前分壓為 760 torr (1 atm = 760 torr)。分解速率數據如下：

乙醛分解百分率 (%)	0	20	50
反應速率 (torr/min)	9.10	5.74	2.29

- (A) 請決定反應階數 (reaction order) 及反應速率常數 (rate constant)。(5%)

[作答可使用題後所附之方格紙] 答案需寫在答案線上，否則無效

- (B) 請預測反應 100 分鐘後，乙醛氣體分壓為多少？(5%)

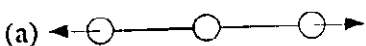
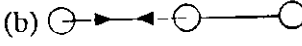
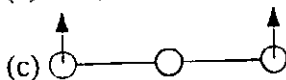
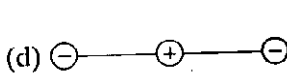


八十五學年度國立台灣工業技術學院研究所碩士班招生考試

所別：纖維及高分子工程技術研究所 組別：高分子組

科目：物理化學

IV 單一選擇題：(以下第 1 至 9 題，每題 2 分，答錯不倒扣)

- 運動速度為 3×10^7 m/s 之電子 ($m = 9.11 \times 10^{-31}$ kg)，其物質波之波長約為
(a) 12 pm; (b) 15 pm; (c) 20 pm; (d) 22 pm; (e) 24 pm
(註：Planck 常數 $h = 6.626 \times 10^{-34}$ J-s)
- 丙烯共有幾個常態振動模式 (normal modes of vibration)?
(a) 20; (b) 21; (c) 22; (d) 23; (e) 24
- 若對 Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1.544$ Å) 之 X 光所生之繞射角為 30° ，則晶面距約為
(a) 1.5 pm; (b) 15 pm; (c) 150 pm; (d) 1.5 nm; (e) 15 nm
- 若前述晶體為立方晶系 (cubic lattice)，則其單位晶格之邊長約為 (四捨五入)
(a) 1 Å; (b) 2 Å; (c) 3 Å; (d) 4 Å; (e) 5 Å
- 對於一高分子在溶液，若此溶液之 Mark-Houwink Equation 常數 $K = 0.009$ l/g， $\alpha = 0.9$ ，若 $[\eta] = 100$ l/g，則該高分子之平均分子量 M_v 約為
(a) 2400; (b) 4400; (c) 31000; (d) 47000; (e) 11000
- 根據 Stokes Law，則球半徑 1 nm 之高分子在 $\eta = 0.01$ Pa-s 之溶劑中之摩擦係數約為
(a) 10^{-8} Kg/s; (b) 2×10^{-8} Kg/s; (c) 2×10^{-9} Kg/s; (d) 2×10^{-10} Kg/s; (e) 10^{-10} Kg/s
- 若 $f = 10^{-8}$ Kg/s，則該高分子在 $T = 37^\circ\text{C}$ 溶液中之擴散係數約為 (units = cm^2/s)
(a) 4×10^{-9} ; (b) 5×10^{-9} ; (c) 6×10^{-9} ; (d) 7×10^{-9} ; (e) 8×10^{-9}
- 關於 CO_2 之振動，何者具紅外活性 (IR-active)? (複選題)
(a)  (b) 
(c)  (d) 
- 上題中何者具 Raman 活性? (複選題)



八十五學年度國立台灣工業技術學院研究所碩士班招生考試

所別：纖維及高分子工程技術研究所 組別：高分子組

科目：物理化學

V 是非題：（以下第 1 至 16 題，每題 2 分，答對者得 2 分，答錯倒扣 1 分，倒扣至本第 V 大題零分為止）

1. 分子光譜中電子自旋光譜之能量最大。
2. 根據 Slater 近似法，2s 電子受 1s 電子之遮蔽量 (shielding) 為 1。
3. 一晶面，與 X、Y、Z 三軸之截距分別為 1,2,1，則其 Miller Index 為 (212)。
4. IR 與 Raman 光譜均與分子振動有關。
5. 有 Raman 譜線之波數處必有紅外譜線，但反之則未必。
6. 根據 Pauli Exclusion Principle，原子中不可以有四個量子數都一樣的兩個電子。
7. C=C 雙鍵是由兩對 p 電子所形成的。
8. C=O 雙鍵是由兩對 p 電子所形成的。
9. 水分子有強 IR 吸收，但缺少拉曼譜線。
10. 電負度 (electronegativity) 大小依序為：C > B > Be > Li > H。
11. 核磁共振的頻率在 X 光範圍。
12. 根據 Beer-Lambert 定律，溶液之吸收率與濃度成正比。
13. 高分子溶液的黏度隨溫度上升而增加。
14. 原子序越大，其 X 光特徵譜線的波長越短。
15. 根據 Fick's 定律，擴散速率與濃度成正比。
16. 當分子吸收可見光時，其價電子發生躍遷 (transition)。

