

112年專門職業及技術人員高等考試
會計師、不動產估價師、專利師考試試題

等 別：高等考試

類 科：專利師（選試專業英文及物理化學）、專利師（選試專業日文及物理化學）

科 目：物理化學

考試時間：2小時

座號：_____

※注意：(一)禁止使用電子計算器。

(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)本科目得以本國文字或英文作答。

一、量子化學應用上之重要工作是解與時無關薛丁格方程式 (Time-Independent Schrödinger Equation, TISE)，理論上計算化學家可經由各種近似法解 TISE 而了解化合物的所有性質。可以說了解物質的第一步是寫出該物之 TISE。請寫出下列原子或分子之 TISE，需準確標示各項。

(一)氫原子。(2 分)

(二)碳原子。(4 分)

(三)上列(一)與(二)之解法有基本上的不同，請討論。(4 分)

(四)六氟化硫。(4 分)

(五)分子之 TISE 經常使用那個近似法？請解釋。(1 分)

二、量子化學應用上之重要工作是解與時無關薛丁格方程式 (Time-Independent Schrödinger Equation, TISE)，理論上計算化學家可經由各種近似法解 TISE 而了解化合物的所有性質，DFT 是目前最廣泛使用的近似法。

(一)寫出 DFT 全名。(1 分)

(二)簡述 DFT 之原理，請使用方程式說明。(5 分)

(三)請討論 DFT 的優缺點與選用時之原則與注意事項。(4 分)

三、決定下列分子基態 (ground state) 之 1. 對稱性點群 (point group) 與 2. 討論其可能之項徵 (term symbol)。請詳述過程、理由與判斷。

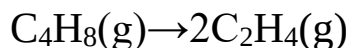
(一)四氯新戊烷 (tetrachloroneopentane) (9 分)

(二)二氧化碳 (6 分)

四、以丙醇的兩個異構物：異丙醇 (isopropyl alcohol) 與正丙醇 (propyl alcohol) 在 310 K 配製兩個理想溶液，第一個溶液異丙醇占質量三分之二其分壓為 0.110 atm，第二個溶液異丙醇占質量三分之一其分壓為 0.089 atm。計算純的異丙醇與正丙醇在 310 K 時的蒸氣壓，並解釋兩者差異的原因。(15 分)

五、一乙醇與水的溶液中乙醇的莫爾分率 (mole fraction) 為 0.2，溫度為 20°C 時，水的莫爾分體積 (partial molar volume) 為 $17.9\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$ 而乙醇的莫爾分體積為 $55.3\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$ 。欲配置 1 升 (liter) 此溶液則需使用乙醇與水之體積各為多少？已知 20°C 乙醇的密度為 0.789 g cm^{-3} 、水的密度為 0.998 g cm^{-3} 。(15 分)

六、環丁烷 (cyclobutane) 定溫定體積分解為一階 (first-order) 反應

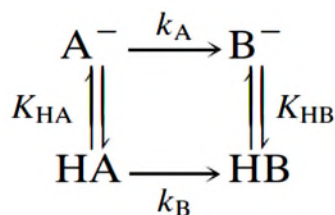


(一)反應速率 (rate) 為何？請以總壓力變化為時間之函數表示。(7 分)

(二)此定溫定體積分解反應之半衰期 (half-life) 為何？已知反應速率常數 (rate constant) 為 2.48×10^{-4} 。(4 分)

(三)反應啟動多久之後，環丁烷之分壓降為反應起始時之 50%？(4 分)

七、使用快速平衡近似法 (rapid equilibrium approximation) 推導下列反應機制之反應速率定義 (rate law)，並討論 pH 值之影響。



已知酸解離反應比異構化反應快。(15 分)