

系所(組)別：應用化學所

M-3-1

考試科目：物理化學

以下共 5 大題，每大題各 20 分，推導或計算需寫出過程。

1. 在 Hückel approximation 中苯的 Hamiltonian matrix 如下：

$$H = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

以此 matrix 所算出的苯的六個 π 軌域能量分別為 $E = \alpha + 2\beta, \alpha + \beta, \alpha + \beta, \alpha - \beta, \alpha - \beta$ 及 $\alpha - 2\beta$ 。

- (a) 現在請用六個 p 軌域的組合方式，依能量由低而高畫出這六個 π 軌域(能量最低的軌域畫在最下，次高的畫在其上，依此最高的畫在最上，節面以虛線表示)，並在旁邊標示其能量，最後還要填入 π 電子。(10 分)
- (b) 計算苯的 delocalization energy (以 α 及 β 表示)。(10 分)

2. 在 IR 光譜中通常也伴隨著轉動態的躍遷，如果一個極性雙原子分子的振動轉動能階

(ro-vibrational level) 是 $S(v, J) = (v + \frac{1}{2})\bar{\nu} + B J(J+1)$ ，選擇律是 $\Delta v = \pm 1, \Delta J = 0, \pm 1$ ，

- (a) 請依此說明何謂 IR 吸收光譜中的 P branch, Q branch 及 R branch。(10 分)
- (b) 請計算 P branch, Q branch 及 R branch 的譜線位置(以 $\bar{\nu}, B$ and J 及表示)。(10 分)

3. (a) 請寫出 NMR 光譜中 chemical shift 的數學表示式(需說明式子中各物理量的定義)。(4 分)

(b) 請寫出 NMR 光譜中 Larmor frequency(ν_L)的數學表示式(需說明式子中各物理量的定義)。(8 分)

(c) 畫出 proton-NMR 中核自旋(nuclear spin)能階在外加磁場 B 作用下的分裂情形(需標出核自旋狀態)，並寫出其能量分裂 ΔE 和 Larmor frequency 之間的關係式。(8 分)

4. (a) 在某絕對溫度 T 之下以 n_A (莫耳數) 之 A 液體與 n_B 之 B 液體混合成理想溶液，純 A 與純 B 的化學位能(chemical potential)各為 μ_A^* 與 μ_B^* 。依此推導出 $\Delta_{\text{mix}}G$ 與 $\Delta_{\text{mix}}S$ (以各別的莫耳分率 x_A 與 x_B 和總莫耳數 n 表示)。(10 分)

(b) 系統由 i 狀態變成 f 狀態，若經由可逆過程則獲熱為 q_{rev} ，若經由不可逆過程則獲熱為 q_{irr} 。現使系統由 i 狀態經不可逆過程變成 f 狀態，若系統和環境的溫度皆始終維持在 T ，請寫出系統和環境的 ΔS 。(10 分)

5. 請推導出零級反應 $A \rightarrow P$ 的 rate law。(20 分)