

化學：藝術，科學，有趣



理論試題

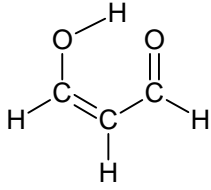
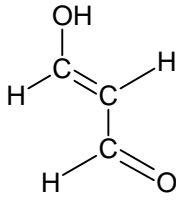
解答與評分

2007 年七月二十日

莫斯科，俄羅斯

## 問題一. 質子穿隧效應

1.1.1 畫出1,3-丙二醛 (propanedial) 與其兩個異構物的結構式。

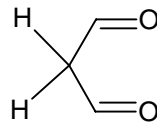
$\text{O}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{O}$	得 1 分
	得 1 分
	得 1 分
最高得 3 分	

1.1.2

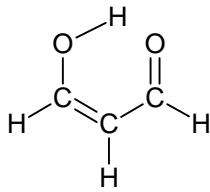
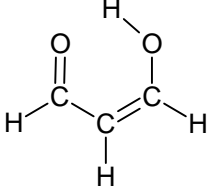
<p>酸性氫原子是在 <math>\text{CH}_2</math> 上(在 enol forms 時, 酸性氫原子是在 OH 上)。</p> <p>由於有個兩個共振之羰基(carbonyl group), 使得碳離子較為穩定, 所以 <math>\text{CH}_2</math> 產生酸性。第一個答案是對的。</p>	<p>得 1 分</p> <p>得 2 分</p>
最高得 3 分	

1.2.1 在能量曲線兩最低點的距離為0.06奈米(0.06nm)。

在一個純醛的形式(aldehyde form)下, 像下圖這樣介於兩質子距離的可能位置是不可能產生的。



穿隧效應只可能發生在順式-烯醇(enol Z-form)：

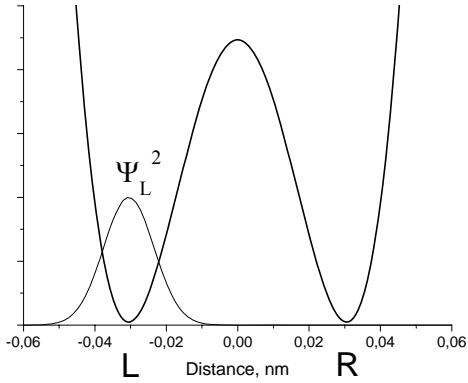
		畫出每一結構得 1 分
最高得 2 分		

1.3.1 表示並標繪出機率密度(probability density)。

$$(a) \Psi^2(x, 0) = \frac{1}{2} [\Psi_L^2(x) + \Psi_R^2(x) + \Psi_L^2(x) - \Psi_R^2(x)] = \Psi_L^2(x)$$

得 1 分

機率密度集中在左邊的位能井：



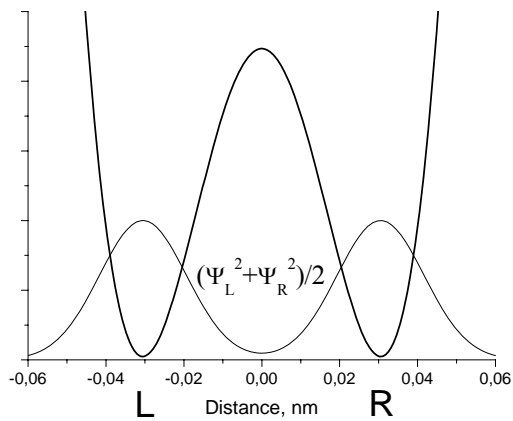
得 0.5 分

(b) 在間隔時間中間

$$\Psi^2\left(x, \frac{\pi}{2\omega}\right) = \frac{1}{2} [\Psi_L^2(x) + \Psi_R^2(x)]$$

得 1 分

機率密度會有一對稱的形式，在兩位移井間，一質子會產生區域共振(delocalized)：

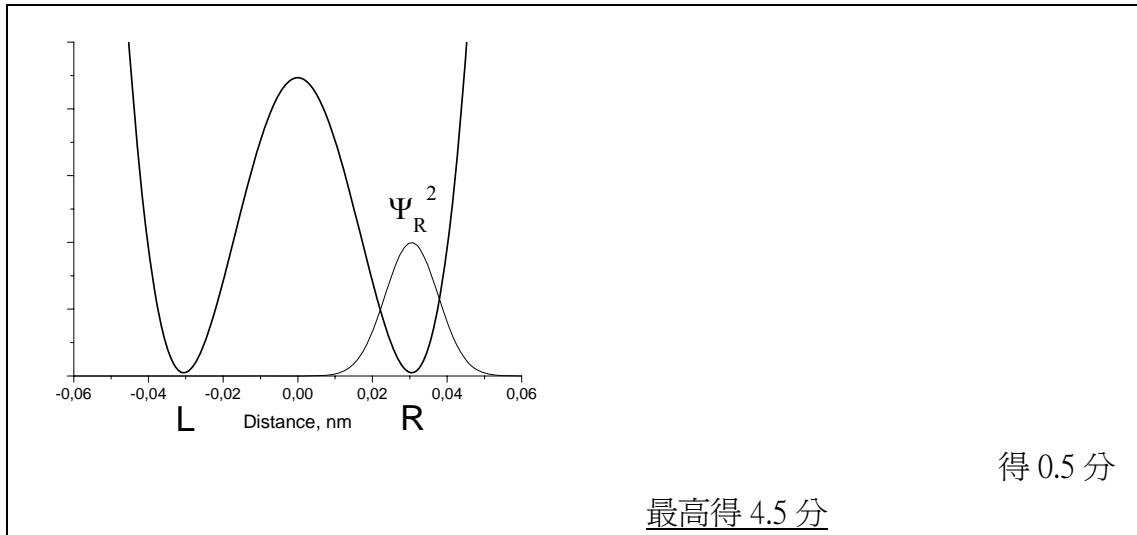


得 0.5 分

$$(c) \Psi^2\left(x, \frac{\pi}{\omega}\right) = \frac{1}{2} [\Psi_L^2(x) + \Psi_R^2(x) - \Psi_L^2(x) + \Psi_R^2(x)] = \Psi_R^2(x)$$

得 1 分

機率密度集中在右邊的位能井：



1.3.2 在左邊位能井發現質子的機率是1/2，因為機率方程式是對稱的，且兩位能井是完全相同的。

得 2 分

1.3.3 從此位能井到另一個位能井的轉移時間是  $t = \pi / \omega$ 。

$$t = \frac{3.14}{6.48 \cdot 10^{11}} = 4.85 \cdot 10^{-12} \text{ s.} \quad \text{得 2 分}$$

質子的速度：

$$V = \frac{0.06 \cdot 10^{-9}}{4.85 \cdot 10^{-12}} = 12 \text{ m/s.} \quad \text{得 2 分}$$

最高得 4 分

1.3.4

質子位置的不準度大概等於兩最低點距離的一半，為 0.03 奈米(0.03nm)(0.06nm 也是可被接受的)。

得 1 分

速度的最小不準度能從不準度的關係中得到：

$$\Delta V = \frac{\hbar}{2m\Delta x} = \frac{1.055 \cdot 10^{-34}}{2 \cdot \frac{0.001}{6.02 \cdot 10^{23}} \cdot 0.03 \cdot 10^{-9}} \approx 1000 \text{ m/s.} \quad \text{得 3 分}$$

比較,速度為 12 m/s 時的不準度，我們發現到，從此位能井到另一個位能井之質子概念是無意義的。因此，質子穿隧效應是一純粹的量子現象，其不能被古典理論解釋之。因此，第二個結論選項是正確的。

得 2 分

最高得 6 分

## 問題二. 奈米化學

### 2.1.1

Gibbs能和反應(1)平衡常數分別為：

$$\Delta_r G_{500}^{\circ}(1) = \Delta G_{f,500}^{\circ}(\text{CoO},s) - \Delta G_{f,500}^{\circ}(\text{H}_2\text{O},g) = -198.4 + 219.1 = 20.7 \text{ kJ/mol}$$

得0.5分

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G_{500}^{\circ}(1)}{RT}} = e^{-\frac{20700}{8.314 \cdot 500}} = 6.88 \cdot 10^{-3}$$

得0.5分

最高得1分

### 2.1.2

半徑為  $r_a$  的奈米球形鈷，其之反應(1)的標準Gibbs能為：

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{500}^{\circ}(1, r_a) &= G_{bulk,500}^{\circ}(\text{CoO},s) + G_{500}^{\circ}(\text{H}_2,g) - G_{500}^{\circ}(\text{H}_2\text{O},g) - G_{sph}^{\circ}(\text{Co}) = \\ &= G_{500}^{\circ}(\text{CoO},s) + G_{500}^{\circ}(\text{H}_2,g) - G_{500}^{\circ}(\text{H}_2\text{O},g) - \left( G_{500}^{\circ}(\text{Co},s) + \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}}V(\text{Co})}{r_a} \right) = \\ &= \Delta_r G_{500}^{\circ}(1) - \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}}V(\text{Co})}{r_a}; \end{aligned}$$

$$V(\text{Co}) = \frac{M_{\text{Co}}}{\rho(\text{Co})} = \frac{10^{-6} \cdot 59.0}{8.90} = 6.6 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}};$$

球形粒子半徑分別為  $r_a = 10^{-8}, 10^{-9} \text{ m}$

$$\frac{2\sigma_{\text{Co-gas}}V(\text{Co})}{r_a} = 210 \text{ 和 } 2100 \text{ J/mol.}$$

$\Delta_r G_{500}^{\circ}(1, r_a)$  分別等於 20.5 (a)，和 18.6 (b) kJ/mol

由方程式計算出平衡常數：

$$K(1, r_a) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_{500}^{\circ}(1, r_a)}{RT}\right);$$

$$K(1, r_a) = 7.22 \times 10^{-3}; \quad r_a = 10^{-8} \text{ m}$$

$$K(1, r_a) = 11.4 \times 10^{-3}; \quad r_a = 10^{-9} \text{ m}$$

最多得2分

### 2.2.1

包含鈷奈米粒子反應(1)的標準Gibbs能為：

$$\Delta_r G_{500}^\circ(1, r_a) = \Delta_r G_{500}^\circ(1) - \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}}}{r_a} V(\text{Co})$$

$\Delta_r G_{500}^\circ(1)$  等於20.7 kJ/mol. 當球形鈷粒子的  $r_a = 1$  nm時,  $\Delta_r G_{500}^\circ(1, r_a)$  等於 18.6 kJ/mol。

當反應(1)的Gibbs能為負時, 固體氧化鈷則會自發產生。宏觀相(bulk)鈷的不等式為：

$$\Delta_r G(1) = \Delta_r G_{500}^\circ(1) + RT \ln \left( \frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})} \right) = \Delta_r G_{500}^\circ(1) - RT \ln \left( \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)} \right) \leq 0$$

當球形奈米鈷  $r_a = 1$  nm：

$$\Delta_r G(1, r_a) = \Delta_r G_{500}^\circ(1, r_a) + RT \ln \left( \frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})} \right) = \Delta_r G_{500}^\circ(1) - \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}}}{r_a} V(\text{Co}) - RT \ln \left( \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)} \right) \leq 0$$

$\Delta_r G_{500}^\circ(1)$  等於 20.7 kJ/mol；當球形鈷粒子  $r_a = 1$  nm時,  $\Delta_r G_{500}^\circ(1, r_a)$  等於 18.6 kJ/mol。

$\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)}$  的最小比例分別為 145.6 (a) 和 87.7 (b)。

氫氣的壓力為：1 bar · 0.0015 =  $1.5 \cdot 10^{-3}$  bar

水的最小壓力為：  $1.5 \cdot 10^{-3} \cdot 145.6 = 0.218$  bar (a) 和  $1.5 \cdot 10^{-3} \cdot 87.7 = 0.132$  bar (b), 分別為宏觀相鈷和奈米粒子時。

$\text{H}_2\text{O}\%$ (bulk Co) = 21.8%       $\text{H}_2\text{O}\%$ (nanoparticles with  $r_a = 1 \cdot 10^{-9}$  m) = 13.2%.

我們預估會產生宏觀相鈷。

最多得4分

### 2.2.2

自發氧化反應：

$$\Delta_r G(1, r_a) = \Delta_r G_{500}^\circ(1) - \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}}}{r_a} V(\text{Co}) - RT \ln \left( \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)} \right) \leq 0$$

和

$$\Delta_r G_{500}^\circ(1) - \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}}}{r_a} V(\text{Co}) \leq RT \ln \left( \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)} \right)$$

當 $r_a$ 增加時, 最後不等式的左邊將會變得較正；當不平衡式在某一點被干擾時,

自發氧化反應則不會發生；爲了保護奈米鈷，使其免於產生自發氧化作用，所以應該在這種情況下加長 $r_a$ 長度。

所以答案(a)才是正確的。

最多得2分

### 2.3.1

寫下CoO(表面層)的標準莫耳Gibbs方程式：

$$G_{sph}^0(\text{CoO}, r_b) = G_{bulk}(\text{CoO}) + \frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_b} V(\text{CoO}) = G^\circ(\text{CoO}, s) + \frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_b} V(\text{CoO})$$

得1分

### 2.3.2

寫下Co(內層)的標準莫耳Gibbs方程式：

$$\begin{aligned} G_{sph}^0(\text{Co}, r_a, r_b) &= G_{bulk}(\text{Co}) + V(\text{Co}) \left( \frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_b} + \frac{2\sigma_{\text{CoO-Co}}}{r_a} \right) = \\ &= G^\circ(\text{Co}, s) + V(\text{Co}) \left( \frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_b} + \frac{2\sigma_{\text{CoO-Co}}}{r_a} \right) \end{aligned}$$

表示在括弧內的是在內層中加入的壓力(請看提示)。

最高得5分

### 2.3.3

雙層奈米粒子反應(l)的標準Gibbs能爲：

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0(l, r_a, r_b) &= G_{sph}^0(\text{CoO}, r_b) + G^\circ(\text{H}_2, gas) - G^\circ(\text{H}_2\text{O}, gas) - G_{sph}^0(\text{Co}, r_a, r_b) = \\ &= G^\circ(\text{CoO}, s) + G^\circ(\text{H}_2, gas) - G^\circ(\text{H}_2\text{O}, gas) - G^\circ(\text{Co}, s) + \\ &+ \frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_b} V(\text{CoO}) - 2V(\text{Co}) \left( \frac{\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_b} + \frac{\sigma_{\text{CoO-Co}}}{r_a} \right) = \\ &= \Delta_r G^\circ(l) + \frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_b} (V(\text{CoO}) - V(\text{Co})) - \frac{2\sigma_{\text{CoO-Co}}}{r_a} V(\text{Co}) \end{aligned}$$

最多得2分

## 2.3.4.

在一假定的情況下：

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ(l, r_a, r_b) &= \Delta_r G^\circ(l, r_0) = \Delta_r G^\circ(l) + \frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_b} (V(\text{CoO}) - V(\text{Co})) - \frac{2\sigma_{\text{CoO-Co}}}{r_a} V(\text{Co}) = \\ &= \Delta_r G^\circ(l) + \frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_0} \left( V(\text{CoO}) - \frac{3}{2}V(\text{Co}) \right)\end{aligned}$$

在右邊括弧內的項是為正的。

$$\left( V(\text{CoO}) - \frac{3}{2}V(\text{Co}) \right) = 6.56 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

$\Delta_r G^\circ(l, r_0)$  和  $\left( \frac{1}{r_0} \right)$  是成比例的。點(a)為正確答案。

最多得3分

## 2.3.5.

當  $\Delta_r G(l, r_0) \leq 0$ ，且  $\Delta_r G^\circ(l) + \frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_0} \left( V(\text{CoO}) - \frac{3}{2}V(\text{Co}) \right) \leq RT \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}$ ，則反應(l)

可產生自發反應。

在左手邊括弧內的項是為正的。當  $r_0$  減短時，左邊的不等式將會變為較正；當不平衡式在某一點被違反時，則氧化自發反應不會發生。

為了保護奈米粒子，使其免於產生氧化作用，所以應該在這種情況下變短  $r_0$  半徑。所以答案(b)才是正確的。

最高得2分



### 問題三. 不穩定化學反應

3.1.1 全反應方程式：



得 1 分

X 的動力方程式

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[B][X]^2 - k_2[D][X]$$

得 1 分

最多得 2 分

3.1.2 在穩定態(steady-state)的情況下：

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[D][X] = k_1[B][X]^2,$$

因此，

$$[X] = \frac{k_2[D]}{k_1[B]}$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2^2[D]^2}{k_1[B]}$$

得 3 分

相對於 D 的反應級數為 2，B 的反應級數為 -1，所以總反應級數為 1

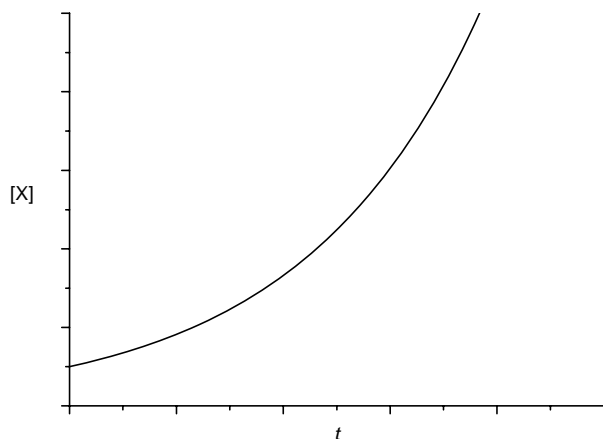
每答對一個級數得 0.5 分

最高得 4.5 分

3.2.1 在一開放系統(open system)下，一開始的反應速率為：

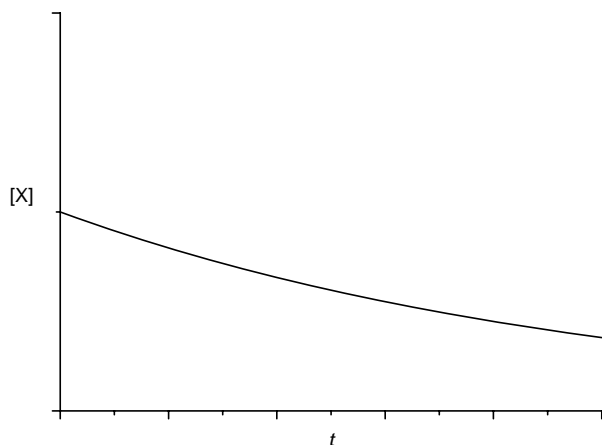
$$\frac{d[X]}{dt} = [B][X](k_1[X] - k_2)$$

1) 在任何時間下，如果  $[X]_0 > k_2/k_1$ ，且  $d[X]/dt > 0$ ，則 X 的濃度遞增，如下表所示：



得 2 分

2) 在任何時間下，如果  $[X]_0 < k_2/k_1$ ，且  $d[X]/dt < 0$ ，則 X 的濃度會遞減，如下圖所示：



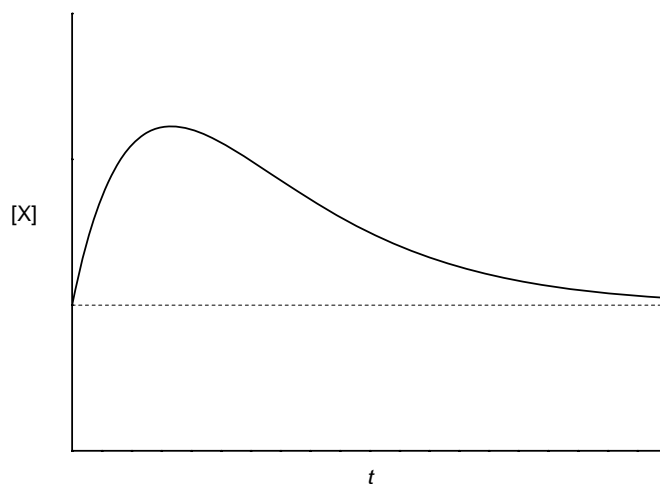
得 2 分

最高得 4 分

3.2.2 在一封閉系統(close system)下，一開始的反應速率為：

$$\left. \frac{d[X]}{dt} \right|_{t=0} = k_1[B]_0[X]_0^2 - k_2[D]_0[X]_0 = [B]_0[X]_0 (k_1[X]_0 - k_2) > 0$$

因為第二個反應為不可逆，所以在反應一開始時，X 的濃度增加，但是濃度卻無法一直上升，到最後 X 的濃度反而會趨近於初始值。

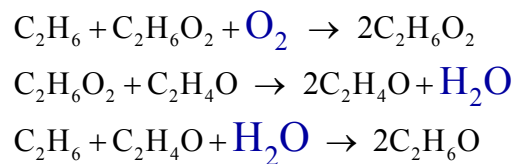


最大值得 2 分

漸進值得 1 分

最多得 3 分

3.3.1 X - C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, Y - C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O, P - C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O. 點(·)的意思是指 O<sub>2</sub>和 H<sub>2</sub>O。



每寫出一個未知的物質(X, Y, P)得 0.5 分  
最高得 3 分

3.4.1 在最高合理的溫度下，速率常數是相同的，為：

$$A_1 \exp\left(-\frac{E_{A,1}}{RT}\right) = A_2 \exp\left(-\frac{E_{A,2}}{RT}\right)$$

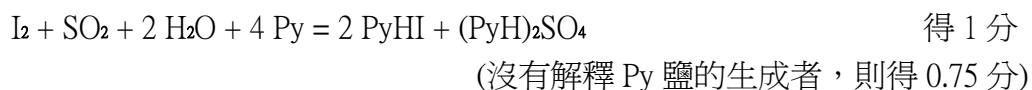
$$T = \frac{E_{A,2} - E_{A,1}}{R \ln \frac{A_2}{A_1}} = 354 \text{ K}$$

計算過程得 1 分  
得到正確的答案得 2 分

最高得 3 分

#### 問題四. 利用 Fischer 滴定法測定含水量

4.1.1 平衡方程式：



4.2.1. T 值等於：

$$M(Na_2C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O) = 230.05 \quad 2M(H_2O) = 36.04$$

$$m(H_2O) = 1.3520 \cdot 36.04 / 230.05 = 0.2118 \text{ g} = 211.8 \text{ mg}$$

寫出分子式得 1 分

$$T = 211.8 / 12.20 = 17.36 \text{ mg/mL}$$

$$T = 17.36 \text{ mg/mL}$$

正確結果者，可得 0.25 分(須有兩位小數)  
最多得 1.25 分

4.2.2. T 值等於：

爲了滴定 10ml 純甲醇(CH<sub>3</sub>OH)，而消耗的碘體積爲：

$$2.20 \cdot 10.00 / 25.00 = 0.88 \text{ mL}$$

寫出甲醇的滴定分子式可得 0.5 分

$$T = 21.537 \cdot 0.01 \cdot 10^3 / (22.70 - 0.88) = 9.87 \text{ mg/mL}$$

更精確的解法：

10.00 mL 的溶液包含  $(1000 - 21.5) \times 10.00 / 1000 = 9.785 \text{ mL}$  的甲醇

爲了滴定 9.785ml 純甲醇(CH<sub>3</sub>OH)，而消耗的碘體積爲：

$$2.20 \cdot 9.785 / 25.00 = 0.86 \text{ mL}$$

$$T = 21.537 \cdot 0.01 \cdot 10^3 / (22.70 - 0.86) = 9.86 \text{ mg/mL}$$

寫出水的滴定分子式可得 1 分，若計算數值未減去 0.88，則可得 0.5 分

$$T = 9.87 \text{ mg/mL}$$

寫出正確的結果得 0.25 分

最高得 1.75 分

4.2.3. T 值等於：

方法 1.

1 mL CH<sub>3</sub>OH 含  $x$  mg H<sub>2</sub>O, 而 1 mL 的 A 含  $((1.000 - 0.006) \cdot x + 5.624)$  mg H<sub>2</sub>O.

$15.00 \cdot T = 22.45 \cdot (0.994 \cdot x + 5.624)$  - 第一次滴定，

$10.00 \cdot T = 25.00 \cdot x + 10.79 \cdot (0.994 \cdot x + 5.624)$  - 第二次滴定，

$x = 1.13$  mg/mL,  $T = 10.09$  mg/mL (若值為 10.10，則是未考慮到係數 0.994)

方法 2.

消耗  $y$  mL 的 B 去滴定水，包含 1 mL 的 CH<sub>3</sub>OH。

$$T = \frac{22.45 \cdot 5.624}{15.00 - 22.45 \cdot 0.994 \cdot y} \text{ (第一次滴定)} = \frac{10.79 \cdot 5.624}{10.00 - 25.00y - 10.79y} \text{ (第二次滴$$

定) 因此， $y = 0.1116$ ， $T = 10.10$  mg/mL

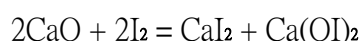
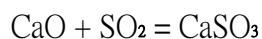
$T = 10.09$  mg/mL (若值為 10.10，則是未考慮到係數 0.994)

寫出正確的分式可得 2 分 (不管有沒有考慮係數 0.994)

寫出正確的結果可得 0.25 分

最高得 2.25 分

4.3. 反應式：

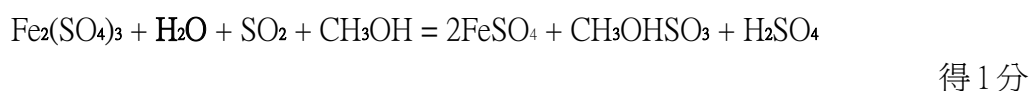


(代替 CaO, Ca(OH)<sub>2</sub> 可能會被寫出來)

寫出任一正確的方程式可得 1 分

最高得 1 分

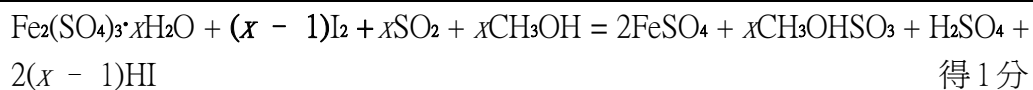
4.4.1 方程式：



(或是離子形式)

最高得 2 分

4.4.2. 方程式：



4.4.3. 結晶水的含量：

$$M(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}) = 399.9 + 18.02x$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}}(\text{g}) = \frac{0.6387 \cdot 18.02x}{(399.9 + 18.02x)}; \quad \text{得 1 分}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}}(\text{g}) = 10.59(\text{mL}) \times 15.46(\text{mg/mL}) \times 0.001(\text{g/mg}) \times \frac{x}{x-1}$$

得 1 分

$$\rightarrow 0.1637 \cdot (399.9 + 18.02x) = 11.51x - 11.51;$$

$$x = 8.994$$

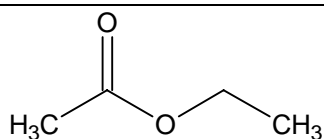
$$\text{分子式： } \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O} \quad x = 9$$

得 0.25 分 (寫出正確的答案)

最高得 2.25 分

## 問題五. 一個神秘的混合物 — 有機捉迷藏遊戲

5.1.1 畫出 D 的結構：



醋酸乙酯(Ethyl acetate, ethyl ethanoate)

任何的結構分子式，或其他較短的形式，包括被採用的有機縮寫詞根(Me, Et, Ac)，或是有系統的 IUPAC 命名皆可得 5 分

5.1.2 下列哪一個是 D 化合物呢？選出是當的答案。

**注意！** 只有一個確認符號被允許，若出現其他的確認符號，則此題以 0 分計算。

酮 ketones	醚 ethers	acetals	酯 esters	醇 alcohols	醛 aldehydes	glycols
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

只有選出正確的答案才可得 5 分

5.1.3 D 的預期產率：

反應平衡方程式並未有更近一步的描述者，只可得 1 分

答出定量的問題：低於 85%，可得到 2 分。

假定反應在一平衡狀態，且平衡係數並不會因溫度和反應混合物組成的變動而有差異下，產率的定性估計則可得知。

$$K = \frac{[\text{AcOEt}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{AcOH}][\text{EtOH}]} = \frac{(0.85)^2}{0.15 \cdot 1.15} = 4.2$$

當混合物以 1 : 1 的形式去計算，可得到產率等於 67%

**產率 = 67%**

如果計算出的產率誤差在 67±1%，最多得 10 分。

5.2.1 畫出 A, B 與 C 的結構：.

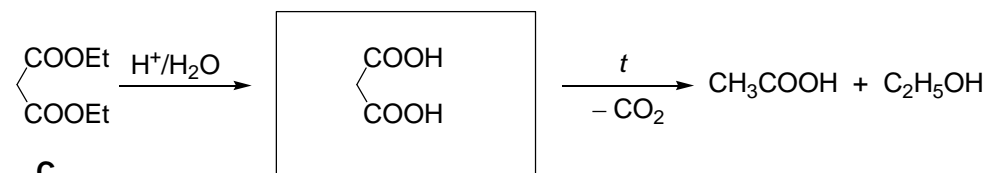
<p><math>\text{CH}_3\text{C}(\text{OEt})_3</math></p> <p>triethyl orthoacetate, 1,1,1-triethoxyethane</p>	<p><math>\text{HC} \equiv \text{COEt}</math></p> <p>ethoxyacetylene, ethynylethyl ether</p>	<p><math>\text{CH}_2(\text{COOEt})_2</math></p> <p>diethyl malonate</p>
<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>

每一個結構皆是由結構分子式，或清楚的直線標記符號者，可得 10 分。

寫出結構的系統名稱可得 5 分。

5.2.2 畫出下列反應的中間產，化合物 C 在酸性情況下的水解反應，及化合物 B 在鹼性情況下的水解反應。

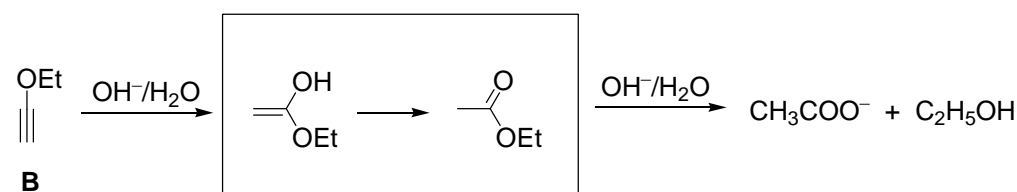
a) 水解 diethyl malonate，得中間產物 Malonic acid，得 5 分。



寫出 monoethyl malonate 可得 2 分。

最高得 5 分

b) 當加入 hydroxide(OH)後，ethoxyacetylene 開始水解，而三鍵會快速變成不穩定的 ethylacetate 的烯醇形式(enol- forms)。



指出任何 keto- 或 enol- forms 可得 5 分。

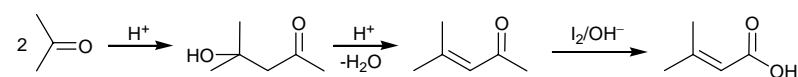
強 ether 鍵水解後產生的 hydroxyacetylene，或任何會有此反應過程的 forms(ketene, diketene)，皆是不被認許的給分標準，不得任何分數。

a)和 b)的總得分為 10 分

### 5.3.1 Senecioic acid 的結構

單獨只有丙酮的合成反應，包括 aldol condensation，和 dehydration 後隨即產生的 iodoform 反應。

得 3 分



只有 Senecioic acid 的結構可得 4 分，畫出整個完整過程和結構，最高可得 10 分。

### 5.3.2 E 的結構

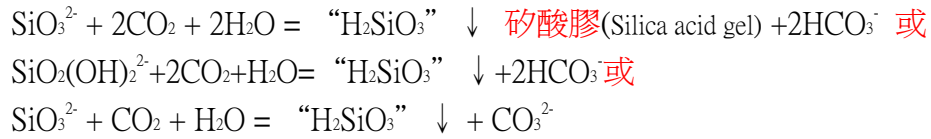
Iodoform, triiodomethane, CHI<sub>3</sub>

得 5 分



## 問題六. 地殼的主要成分：矽酸鹽

### 6.1.1



最高得 3 分

如果寫出矽酸的任何形式者，可得 2 分。

如果反應式寫出碳酸鹽(或雙碳酸鹽)離子，但並未寫出矽酸鹽者，則可得 1 分。

### 6.1.2

<p>a) 鄰位(ortho-)矽酸鹽離子的質子化(protonation)反應，會造成 Si-OH 的產生。</p> $\text{SiO}_4^{4-} + \text{H}_2\text{O} = [\text{SiO}_3(\text{OH})]^{3-} + \text{OH}^- \text{ 或}$ $\text{SiO}_4^{4-} + \text{H}^+ = [\text{SiO}_3(\text{OH})]^{3-} \text{ 或}$ $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-} + \text{H}^+ = [\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$	<p>Yes <input checked="" type="checkbox"/> No <input type="checkbox"/></p>
<p>b) <math>[\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}</math> 陰離子的水合型態。</p> $\text{SiO}_4^{4-} + 2\text{H}_2\text{O} = [\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$	<p>Yes <input type="checkbox"/> No <input checked="" type="checkbox"/></p>
<p>c) 鄰位(ortho-)矽酸鹽離子的多重縮合(polycondensation)反應，會造成 Si-O-Si 鍵的形成。</p> $2 \text{SiO}_4^{4-} + \text{H}_2\text{O} = [\text{O}_3\text{Si-O-SiO}_3]^{6-} + 2 \text{OH}^- \text{ 或}$ $2 \text{SiO}_4^{4-} + 2\text{H}^+ = [\text{O}_3\text{Si-O-SiO}_3]^{6-} + \text{H}_2\text{O} \text{ 或}$ $2\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-} + \text{H}_2\text{O} = [\text{O-Si}(\text{OH})_2\text{-O-Si}(\text{OH})_2\text{-O}]^{2-} + 2 \text{OH}^-$	<p>Yes <input checked="" type="checkbox"/> No <input type="checkbox"/></p>

最高得 9 分

每寫出一個正確的反應式者，可得 2 分。

每由表中選出一個正確的答案者，可得 1 分。

6.2.1  $n = 6$  (假定矽的氧化數為+4 [silicon (+4)]，氧的氧化數為-2 [oxygen (-2)]，或考慮結構認定鄰位矽酸鹽電荷為-4)。

最多得 2 分

每錯一處扣 1 分。

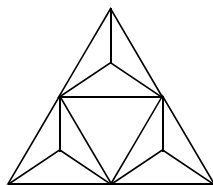
6.2.2  $\text{Si}_3\text{O}_9 \equiv 3 [\text{SiO}_4] - 3 \text{O}$ , i.e.

有3個氧原子被兩個正四面體所共用

最高得 2 分

每計算錯一處扣 1 分。

### 6.2.3



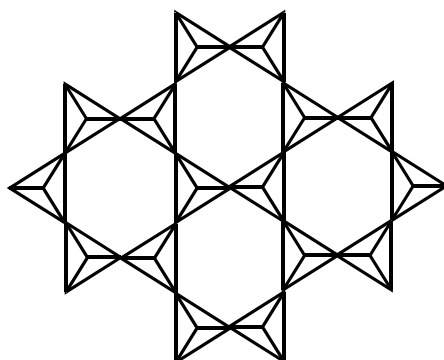
最高得 3 分

### 6.2.4

計算：

$m=4$  (假定矽的氧化數為+4 [silicon (+4)]，氧的氧化數為-2[ oxygen (-2)]，或考慮結構認定鄰位矽酸鹽電荷為-4)

$\text{Si}_4\text{O}_{10} \equiv 4[\text{SiO}_4] - 6\text{O}$ , i.e. 現在正四面體的形式是  $\text{SiO}_{2.5}$ ，只會有一個氧原子屬於單一這一個四面體，其他三個氧原子皆被共用在兩個四面體間。(其貢獻度=3/2)。如果四面體皆使用基底部的頂點處連結在一起，並建立在一平面上，這是可能發生的。



最高得 10 分

判定電荷可得 2 分。

氧橋(oxygen bridges)數的判定可得 3 分。

畫出正確的結構可得 5 分。

畫出 6-15 個連接正確的四面體扣 1 分。

如果畫出少於六個四面體者，則扣 3 分。(換言之，其沒有清楚的層狀形式多面體)。

在 3D 的網狀系統中，兩者之間的連接通過頂點者扣 4 分。

在 1D 的鏈系統中，兩者之間的連接通過頂點者扣 4 分。

畫出其他結構以 0 分計算。

### 6.3.1

pH = 4



$$[\text{H}^+] \approx (c K_a)^{1/2} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}, \text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 4$$

最高得 5 分

每錯一處扣 1 分。

若用  $K_a^1$  表達  $[H^+]$  的方式錯誤，則扣 2 分。

pH 定義的表達錯誤(換句話說，使用  $\ln$  而不是使用  $\lg$ )，則扣 2 分。

如果水解的反應式錯誤則扣 3 分。

### 6.3.2



此反應(除 copper silicate 型態外)可能是從事實上的反應相互(self-amplifying)水解而被推論出來的。

LGL 的 pH 值超過 7 (看問題 6.2), 而硫酸銅(copper sulfate)溶液的 pH 值低於 7 (見問題 6.3.1)。

最高得 3 分

如果反應式的係數錯誤，則可得 2 分。

如果兩主要沉澱物( $Cu(OH)_2 \downarrow$  或 " $H_2SiO_3$ "  $\downarrow$ )只寫出一個，則只可得 1 分。

## 問題七. 動脈硬化與膽固醇生化合成的中間體

### 7.1.1

**E2, E3 及 E4** 的催化反應類型均是相同的。這個單一反應能在一連串單磷酸化反應(monophosphorylation)過程中，共進行三次 (所有停止的反應類型，其最初與最終的產物是不一致的)。**X1** 會自發性地分解為與無機產物 (包含無機磷酸鹽)，及存在於 IPP 中的 pyrophosphate 取代基，。

**X** 是一個由碳，氫及氧三種原子所共同組成的 monocarboxylic acid，其不含有硫與磷(在 CoA 中，可看見硫與磷的存在；在 HMG-CoA 變成 IPP 的過程，可發現有磷的存在)。因此，E1 非水解催化 HMG-CoA，使得 CoA 被移除，且 E1 並不參與 phosphorylation。在這個反應中，水並不是一個基質(substrate)，所以釋放 CoA 必須與其他在 HMG-CoA 中，會影響羧基團酯化的反應產生共軛。所以其四個電子，還原成氫氧根是唯一的可能性。因為 **X** 的光學活性，所以 **E1** 並不能催化脫水反應(水的去除會導致主要掌性中心的消失)。自從 **X** 變成酸性後，其必定含有羧基，所以去碳酸反應是被排除的。根據  $\beta$ -氧化機制，在 HMG-CoA 想要氧化羧基是不可能發生的。進一步證據，事實上在 IPP 中，當羧基開始進入硫酯(thioester)鍵的形成時，氫氧根的取代基是存在的。

所以：

**E1**            4      5

**E3**                6

最高得 12 分

**E1**:如果選出兩個正確的反應類型，可得 9 分。

如果只選出一個正確的反應類型，可得 4 分。

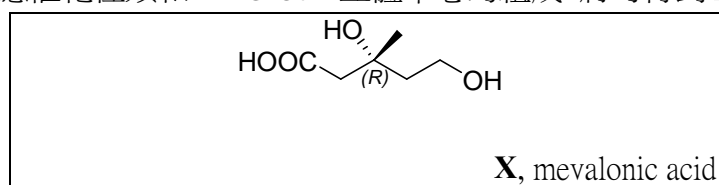
如果選出兩個正確和一個不正確的反應類型，可得 4 分。

如果只選出一個正確的反應類型，但是卻又寫出任一不正確的反應類型，則得 0 分。

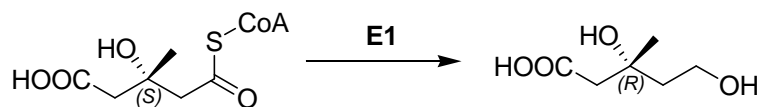
如果選出超過三個以上的反應類型，則得 0 分。

**E3**:如果選出正確的反應類型，可得 3 分；其他則以 0 分計算。

7.1.2 根據 **E1** 的反應催化種類和 HMG-CoA 立體中心的組成，將可得到 **X** 的結構：



注意：當 HMG-CoA 產生物質交換而變成 mevalonic acid 時，將會導致取代基先被改變，所以掌性中心(chiral center)的絕對組態隨之改變。



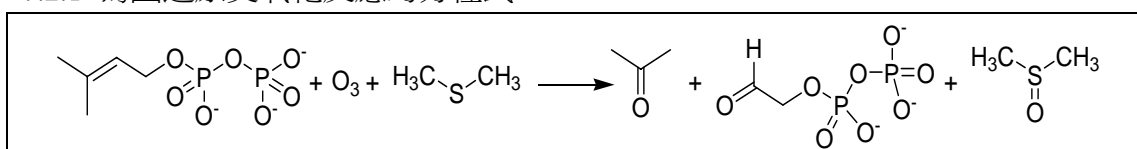
最高得 12 分

寫出正確的結構型態可得 8 分。

寫出正確的立體化學可得 4 分(當寫出的結構正確，而且能指出 R 形式的異構物時可得分；其他皆為 0 分)。

未寫出或寫出不正確的立體化學結構和性質者，不予以扣分。

7.2.1 寫出還原臭氧化反應的方程式：



最高得 5 分

寫出正確的產物，可得 4.5 分（每一個產物得 1 分），寫出不正確的產物不扣分。

寫出正確的反應係數，可得 0.5 分。

7.2.2 在 DAP 分子中，只含有一個碳原子，當 Y 在產生生物合成時，則此種碳原子會產生 C-C 鍵的生成。把 DAP 混合到 Y 中，這些碎片的臭氧解反應會產生 dimethyl ketone (acetone)。(見題 7.2.1，DAP 的臭氧解反應)。因此，丙酮(acetone)能被確認為是 Y1，其包含三個碳原子(Y2 和 Y3 各有五個和四個碳原子)。所以臭氧解反應之產物的比例為：

$$n_Y(C) = 2 \cdot n_{Y1}(C) + 4 \cdot n_{Y2}(C) + n_{Y3}(C) = 2 \cdot 3 + 4 \cdot 5 + 4 = 30$$

Y 是非環狀的分子，然而 DAP 取代基能在 Y 的尾端被發現。因為 IPP 有兩個延長區(elongation site)，所以 Y 即有兩個尾端(至少要有三個以上的延長區，才可得一有之鏈的分子)。一個 Y 分子的臭氧解反應，會有兩個丙酮的產生(Y 有三十個碳原子)。

計算確認在 Y 分子當中有多少個氫原子雙鍵。在耦合反應當中，每一個雙鍵的形成是需要有兩個氫原子的犧牲。所以 Y 分子與其臭氧解反應總產物的比為 1 : 7(2+4+1)，即表示 Y 分子有六個雙鍵的存在。因此可藉由計算烷類的通式得：

$$n(H) = 2 \cdot n_Y(C) + 2 - 2 \cdot n_{C=C} = 30 \cdot 2 + 2 - 6 \cdot 2 = 50$$

Y (squalene) 分子式 - C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>。

碳原子的數量	<u>30</u>	$n_Y(C) = 2 \cdot n_{Y1}(C) + 4 \cdot n_{Y2}(C) + n_{Y3}(C) = 2 \cdot 3 + 4 \cdot 5 + 4 = 30$
氫原子的數量	<u>50</u>	$n(H) = 2 \cdot n_Y(C) + 2 - 2 \cdot n_{C=C} = 30 \cdot 2 + 2 - 6 \cdot 2 = 50$
Y 的分子式 <u>C<sub>30</sub>H<sub>50</sub></u>		

最高得 12 分

寫出計算出分子式的證明，可得 8 分。

寫出正確的分式，可得 4 分。

7.2.3 IPP 和 DAP 互為是結構異構物，且均含有五個碳原子。在 Y 中，皆可發現到 IPP 和 DAP 所有的碳原子，因此，試計算出形成一個 Y 分子需要幾分子的 IPP 及 DAP。

$$n(\text{IPP\&DAP}) = n_V(\text{C})/5 = 30/5 = 6$$

一開始需要兩分子的 DAP；而後需要四分子的 IPP。

$$n(\text{IPP\&DAP}) = n_V(\text{C})/5 = 30/5 = 6$$

DAP 的分子數為 2

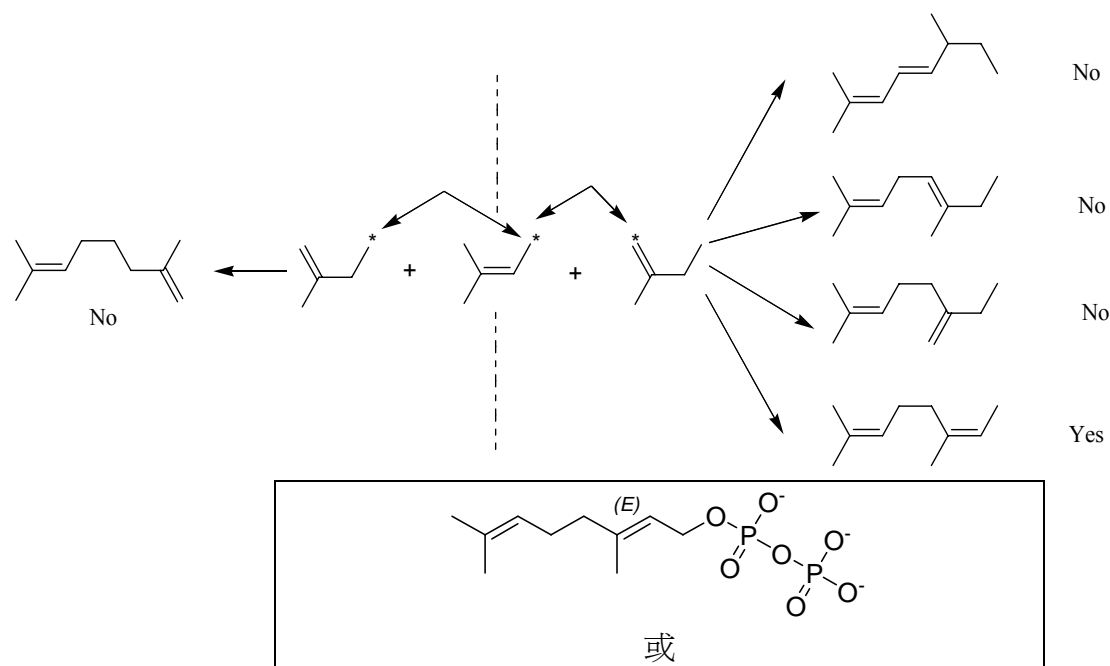
IPP 的分子數為 4

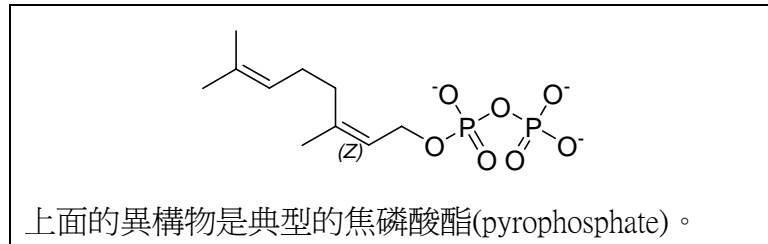
最高得 7 分

計算出 DAP 和 IPP 的總分子數，可得 3.5 分。

正確的寫出 DAP 和 IPP 個別分子數，可的 3.5 分。

7.2.4 所有可能的組成皆列於下表，其中碳氫骨架均為相同(焦磷酸酯-pyrophosphate 的碎片並未畫出)。藉由虛線區分，將可看到不同位置耦合反應後，而產生兩種不同碳原子型態的產物。IPP 的碎片應該是屬於 DAP 的，所以產物的臭氧解反應將會導致 Y2 有五個碳原子。若考慮立體化學，則只會有一種化合物；若未考慮立體化學，則會有兩種化合物產生。





最高得 8.5 分

寫出正確的結構，可得 8.5 分。

任何正確的結構皆可被接受，所以不扣分。

如果只寫出產物的臭氧解反應會產生丙酮，而未寫出五個碳原子的化合物者，則得 2.5 分。

如果只寫出產物的臭氧解反應會產生五個碳原子的化合物，而未寫出丙酮者，則得 2.5 分。

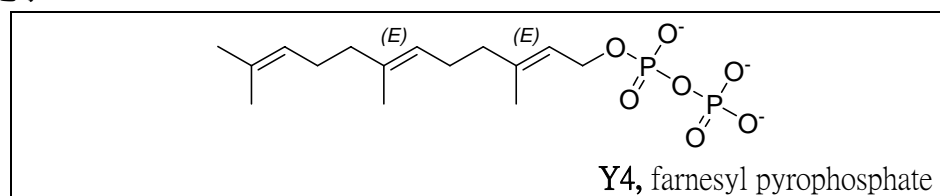
寫出其他的化合物者，得 0 分。

### 7.2.5

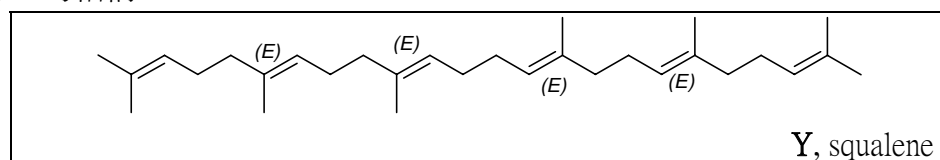
Scheme2 耦合反應中的 **Y4**，其中有部分是由十五個碳原子，或 1 個 DAP 及 2 個 IPP 碎片所形成的；而後者是由前者不斷連接組合而成。

**Y3** 無法由 **Y4** 的兩個碳氫取代基中被發現，其只能由臭氧解反應的過程中被形成，產生與 **Y** 莫耳比率為一比一的情況。然而，geranyl phosphate 是形成 **Y** 過程中的一個中間產物(所有的雙鍵均為 trans 形式)。下一個 IPP 碎片形成 geranyl phosphate 的反應過程，會因為其臭氧解反應，而造成產物產生一莫耳的 **Y1** 和兩莫耳的 **Y2**。

**Y4** 的立體化學：



**Y4** 結合兩個碳氫化合物的碎片，並且考慮到兩者之間雙鍵的還原，因此我們將可得到下列 **Y** 的結構：



最高得 16 分

寫出，farnesyl pyrophosphate，可得 9 分。(寫出正確的結構分子式，可得 6.5 分；寫出正確的立體化學，可得 2.5 分。)

寫出 squalene，可得 7 分。(寫出正確的結構分子式，可得 5 分；寫出正確的立體化學，可得 2.5 分。)

squalene 未還原雙鍵，則扣 2.5 分。

## 問題八. ATRP — 新型高分子的合成

8.1.1 寫出ATRP基本步驟的速率表示式：活化 ( $v_{act}$ )、去活化 ( $v_{deact}$ )，增長

(propagation) ( $v_p$ ) 與 終止 ( $v_t$ )

$v_{act} = k_{act} \cdot [R-Hal] \cdot [CuHal(Ligand)_k]$	得 2 分
$v_{deact} = k_{deact} \cdot [R] \cdot [CuHal_2(Ligand)_k]$	得 2 分
$v_p = k_p \cdot [R] \cdot [M]$	得 2 分
$v_t = 2k_t \cdot [R]^2$	得 2 分 (如果少寫 2，不扣分)
<b>最多得 8 分</b>	

8.1.2 比較ATRP基本步驟的速率：

在聚合反應下，所有高分子鏈(chain)的成長速率都是相同的。

只有在活性自由基的濃度很低，低到可以去防止高分子鏈的轉移或終止時，自由基的聚合反應是可能發生的。所以：

$$v_{deact} \gg v_{act}$$

活化自由基的部分必須很小，所以平衡會移至靜止處。

$$v_{deact} \gg v_p$$

增長速率(propagation rate)必須比去活化反應的速率還慢，才可以使高分子鏈的增長速率維持一定。

$$v_{deact} \gg v_t$$

高分子鏈的所有數目與起始物分子的 number-number 常數相等，所以終止反應並不會發生。

$v_{deact} \gg v_{act}$	得 3 分
$v_{deact} \gg v_p$	得 3 分
$v_{deact} \gg v_t$	得 3 分
<b>最多得 9 分</b>	

8.2.1 計算所得高分子的質量 ( $m$ )。

1<sup>st</sup> variant (第一變量)

$$[M] = [M]_0 \exp(-k_p [R \cdot] t) \text{ or } n(MMA) = n_0(MMA) \exp(-k_p [R \cdot] t) \quad \text{得 1 分}$$

在 1400 秒聚合反應中，MMA 的單體量為：

$$31.0 \cdot \exp(-1616 \cdot 1.76 \cdot 10^{-7} \cdot 1400) = 20.8 \text{ mmol.} \quad \text{得 2 分}$$

在聚合反應當中，單體的損失量為：

$$31 - 20.8 = 10.2 \text{ mmol} \quad \text{得 1 分}$$

所得高分子的質量為：

$$m = \Delta n(MMA) \cdot M(MMA) = (10.2 / 1000) \cdot 100.1 = 1.03 \text{ g} \quad \text{得 1 分}$$



2<sup>nd</sup> variant (第二變量)

$$[M] = [M]_0 \exp(-k_p[R\cdot]t) \text{ or } n(MMA) = n_0(MMA) \exp(-k_p[R\cdot]t) \quad \text{得 1 分}$$

在 1400 秒聚合反應中，MMA 單體損失的量為：

$$\Delta n(MMA) = n_0(MMA)(1 - \exp(-k_p[R\cdot]t)) = 31.0 \cdot (1 - 1616 \cdot 1.76 \cdot 10^{-7} \cdot 1400) = 10.2$$

$$\text{mmol} \quad \text{得 3 分}$$

所得高分子的質量為：

$$m = \Delta n(MMA) \cdot M(MMA) = (10.2/1000) \cdot 100.1 = 1.03 \text{ g} \quad \text{得 1 分}$$

3<sup>rd</sup> variant (第三變量)

$$\ln\left(\frac{[M]}{[M]_0}\right) = -k_p[R\cdot]t = -1616 \cdot 1.76 \cdot 10^{-7} \cdot 1400 = -0.398 \quad \text{得 1 分}$$

$$\frac{[M]}{[M]_0} = e^{-0.398} = 0.672 \quad \text{得 1 分}$$

$$\frac{[M]}{[M]_0} = \frac{n(MMA)}{n_0(MMA)}$$

$$n(MMA) = 0.672 \cdot n_0(MMA) = 20.8 \text{ mmol} \quad \text{得 1 分}$$

在聚合反應當中，單體的損失量為：

$$31 - 20.8 = 10.2 \text{ mmol} \quad \text{得 1 分}$$

所得高分子的質量為：

$$m = \Delta n(MMA) \cdot M(MMA) = (10.2/1000) \cdot 100.1 = 1.03 \text{ g} \quad \text{得 1 分}$$

$m = 1.03 \text{ g}$	最高得 5 分
----------------------	---------

8.2.2 計算所得高分子的聚合度 (Degree of Polymerization, DP)

高分子鏈的成長數量與 TsCl 分子的數量相同(0.12 mmol)。得 2 分

在第一階段，消耗掉 7.3mmol 的 MMA。(0.73/100.1).

在第二階段的一開始，單體的所有量為：

$$23.7 + 23.7 = 47.4 \text{ mmol.} \quad \text{得 2 分}$$

因為單體的反應性皆相同，所以聚合反應的速率也都相同。

在第二階段期間，單體消耗的量為：

$$\Delta n = n_0(1 - \exp(-k_p[R\cdot]t)) = 47.4(1 - \exp(-1616 \cdot 1.76 \cdot 10^{-7} \cdot 1295)) = 14.6 \text{ mmol.}$$

得 4 分

在兩個階段之間，單體的總聚合量為 7.3+14.6=21.9mmol

得 2 分

$$DP = 21.9/0.12 = 182.5$$

得 1 分

DP = 182-183(在這範圍內的答案皆被承認。)

最高得 11 分

### 8.2.3 畫出所得高分子的結構

因為高分子鏈連續性的聚合，所以聚合反應的產物唯一區塊型的共聚物。

第一個區塊僅是由 MMA 單元(unit)所產生的。DP 為  $7.3/0.12 = 60.8 \approx 61$  單體單元。

第二個區塊是由兩種具有相同反性，且互相競爭的單體所組成，所以為統計分布型共聚物。在第二個區塊中，A 和 B 的部分是相同的，因為在第二階段反應混合的一開始，兩者的濃度皆是相同。因此。第二區塊的 DP 為  $183-61 = 122$  單體單元(如果在題 8.2.2 計算總 DP 值為 182 時，則此題答案 121 也算是答對。)

Ts-A<sub>61</sub>-block-(A-stat-B)<sub>61</sub>-Cl or Ts-A<sub>61</sub>-block-(A<sub>61</sub>-stat-B<sub>61</sub>)-Cl

最高得 14 分

寫出區塊共聚物為區塊 A 和 co-AB 者，可得 4 分。

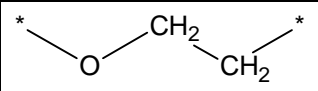
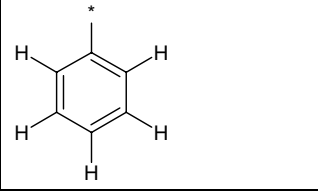
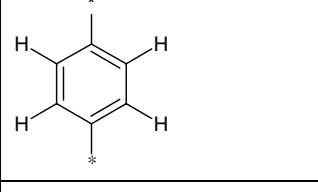
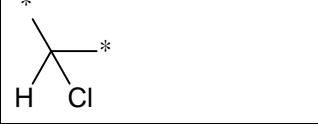
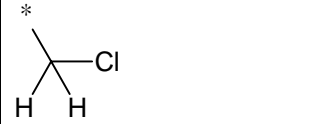
在第二區塊寫出計算分布特性的指標者，可得 4 分。

在第二區塊寫出 A 和 B 的部分相同者，可得 1 分。

寫出每一個區塊正確的 DP 值者，可得 2 分。

寫出終端基團的指標者，可得 1 分。

### 8.3.1 在答案卷上標示各個結構部份 (substructure) 對應的 <sup>1</sup>H NMR 訊號

	a, b, g	得 3x1.5 分
	c	得 2 分
	d	得 2 分
	e	得 4 分
	f	得 4 分

最高得 16.5 分

### 8.3.2 決定 C 單元及 D 單元的莫耳分率以及 P1 及 P2 的分子量。

多重譜線 b 和 g 的強度為 40.2，所以每一個質子的強度為：

40.2/4/58=0.173 (兩共聚合物光譜的質子強度皆為此) 得2分

多重光譜 c 的強度為 13.0，所以其有 13.0/0.173=75 個質子。

每一個 styrene 環均有五個芳香性質子，所以 styrene 區塊的 DP 值為 75/5=15.

得2分

在 P1 中，styrene 單元的莫耳分率為：

$15/(15+58) = 20.5\%$  得1分

多重譜線 d 的強度為 10.4，所以其有 10.4/0.173=60 個質子。

p-chloromethylstyrene 的每一個單體單元皆有四個質子，PCS 的 DP 值為 60/4=15.

得2分

D 的莫耳分率為：

$15/(15+58) = 20.5\%$  得1分

$M(P1) = 15.03+58 \times 44.05+72.06+15 \times 104.15+35.45 = 4240$  得2分

$M(P2) = 15.03+58 \times 44.05+72.06+15 \times 152.62+35.45 = 4967$  得2分

$M(P1) = 4240$

$M(P2) = 4967$

$n(C) = 20.5\%$

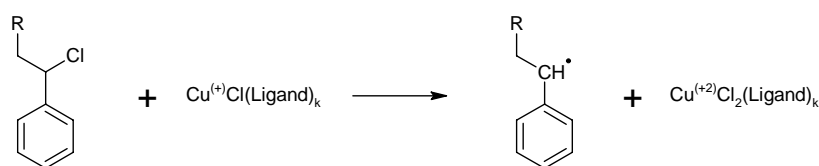
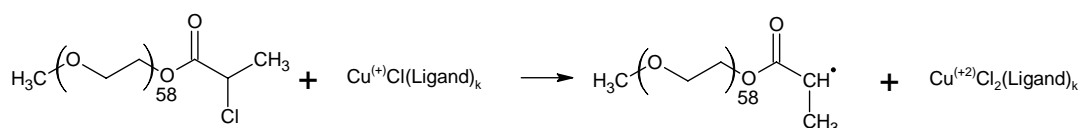
$n(D) = 20.5\%$

最高得 12 分

8.3.3 寫下在合成 P1 及 P2 時發生活化的所有可能的反應。

最高得 10 分

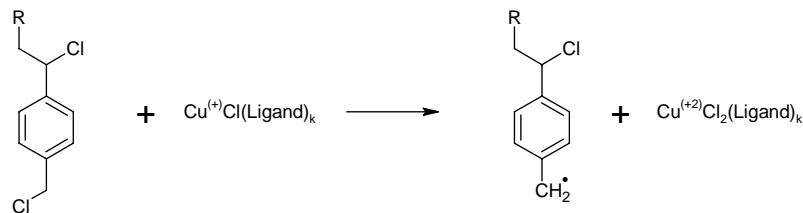
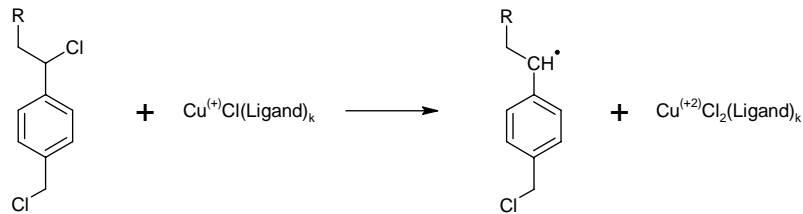
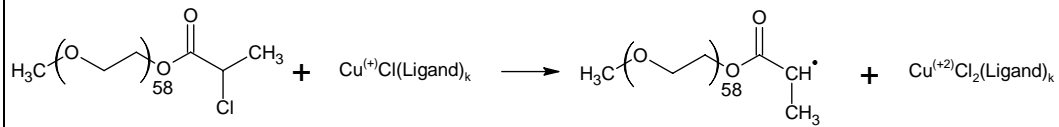
P1: 得(1.5+2)分



R 在此代表為具有一個或數個單元 styrene 結合而成的宏觀起始物 (macroinitiator) 片斷。

P2:

得(1.5+2+3)分



R 在此代表為具有一個或數個單元 p-chloromethylstyrene 結合而成的宏觀起始物 (macroinitiator)片斷。

8.3.4 寫下在合成 P1 及 P2 時發生活化的所有可能的反應。

P1 是 PEO 與 PS 的區塊共聚合物。而 PS 區塊含有十五個單元。

P2 是 PEO 區塊與支鏈 styrene 區塊所組合而成的區塊共聚合物。

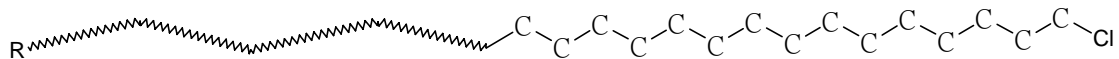
多重光譜 f 的積分強度為 2.75，所以  $2.75/0.173=15.9$ ，可得其約有 16 個質子或 8 個 chloromethyl groups。

若在分子 P2 當中，並未有支鏈形成，則其有 15 個 chloromethyl groups。

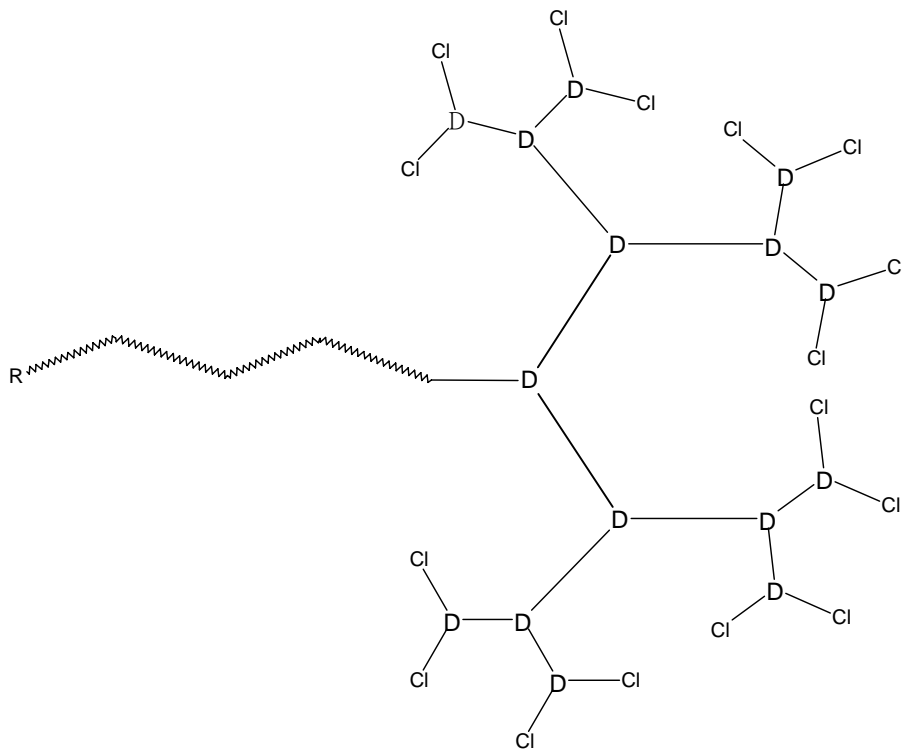
如果每一個支鏈皆還原一個基團(group)，則 P2 有  $15-8=7$  個支鏈。

若每一個單體單元不連接超過三個以上的其他單元單體，則每一個結構會有七個支鏈。

P1



P2



最多得 13.5 分

畫出 P1 得 2 分。

畫出 P2 完整且正確的結構者，得 7.5 分。

畫出 P2 的結構，但是支鏈數不正確者，得 4 分。

如果一個單元連接超過三個以上其他單體者，扣 4 分。