

一般規定

- 確定在每一頁寫下你的姓名。
- 考試時間共 5 個小時。要等到宣布開始後才能作答。
- 只能用主辦單位所提供的計算機。
- 所有的答案必須寫在指定的區域。寫在任何其它地方，都不予計分。可用本卷的反面作為草稿紙。
- 寫下所有相關計算，若一複雜的計算只有正確答案而無過程或計算式，將不予計分。
- 所有答案為數字者，一定要有單位。若無單位，會被扣很多分。你須注意答案的有效數字。
- 所有的氣體都可看成是理想氣體。
- 在停止作答命令宣布後，你需要立刻停止作答，延後停止作答可導致尚失資格。
- 完成考試後將所有試卷，置入信封，不要封住信封。
- 保持坐在自己的位子上，直到被通知離開。
- 本試題共 41 頁。
- 主辦單位可提供英文試卷。



物理常數

名稱	符號	數值
亞佛加厥數	N_A	$6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
波茲曼常數	k_B	$1.3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
氣體常數	R	$8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
法拉第常數	F	96485 C mol^{-1}
光速	c	$2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
浦朗克常數	h	$6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s}$
標準壓力	p°	10^5 Pa
大氣壓力	p_{atm}	$1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$
攝氏溫度的零點		273.15 K
重力加速度	g	9.807 m s^{-2}
波耳磁矩 (BM)	μ_B	$9.274015 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$

有用的公式

立方體體積 $V = l^3$

球體體積 $V =$

重力位能 $E = mgh$

理想氣體方程式 $pV = nRT$

阿瑞尼斯方程式 $k = A \exp(-E_a / RT)$

僅含自旋的公式 $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n(n+2)} \text{ BM}$



Periodic table with relative atomic masses

1 1 H 1.008																	18 2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											13 5 B 10.81	14 6 C 12.01	15 7 N 14.01	16 8 O 16.00	17 9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.102	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.90	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.71	29 Cu 63.55	30 Zn 65.37	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.4	47 Ag 107.87	48 Cd 112.40	49 In 114.82	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.30
55 Cs 132.91	56 Ba 137.34	57 La*	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.85	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.09	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.37	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac ⁺															

*Lanthanides	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm	62 Sm 150.4	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
+Actinides	90 Th 232.01	91 Pa	92 U 238.03	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

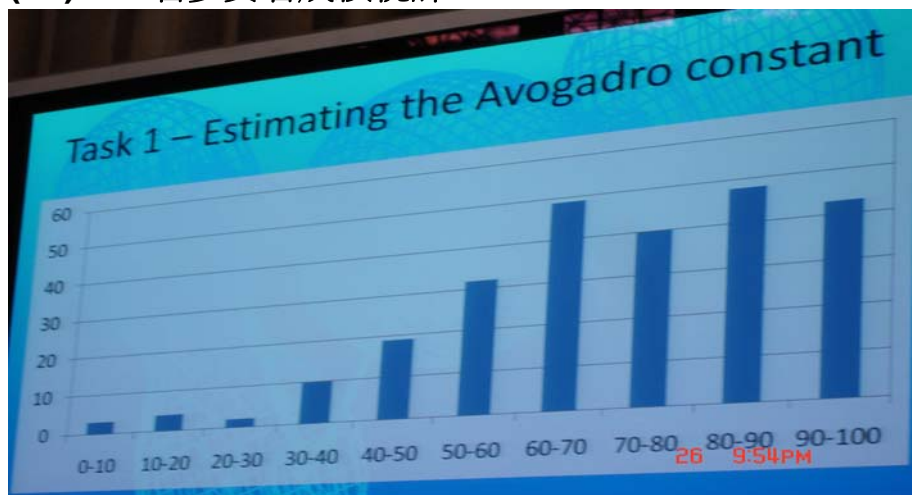
問題一

總分之 **10%**

測量亞佛加厥數

1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h	1i	1j	1k	Total
4	4	4	2	1	2	3	6	4	3	3	36

(T1)250 名參賽者成績統計



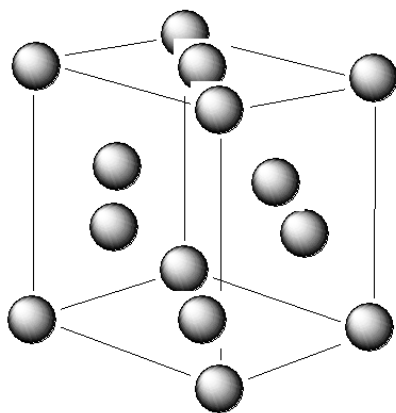
科學上有許多方法測量亞佛加厥數 (the Avogadro constant)，以下介紹其中三種方法。

方法 A--- 利用 X-射線繞射數據的分析方法 (最現代的方法)

單位晶格 (unit cell) 是在晶體中最小的重複單位。黃金的晶體經 X-射線繞射分析後，發現其屬於面心立方 (亦即：金原子位於正立方體的單位晶格每一個頂點位置及每一個面的中心位置)，其單位晶格的邊長是 0.408 nm。

a) 畫出此單位晶格的圖形並列式計算此單位晶格內的金原子數目。

單位晶格的圖形：



單位晶格內的金原子數目：

每個單胞 Au 原子的數目：

每一立方體之角的原子數為 $8 \times 1/8 = 1$

每一立方體之面的原子數為 $6 \times 1/6 = 3$

總共為 4 個原子

2分

b) 金的密度為 $1.93 \times 10^4 \text{ kg m}^{-3}$ 。計算上述單位晶格（正立方體）的體積及質量。

單位晶格的體積：

體積 = $(0.408)^3 = 6.79 \times 10^{-29} \text{ m}^3$ （只要計算數值正確，有效數字為 2 或 3 位者皆可得分）

全對可得 **2分**，寫錯 SFs **扣0.5分**，單位並未標示或標示錯誤者，**扣1分**。

單位晶格的質量：

質量 = 密度 \times 體積 = $1.31 \times 10^{-24} \text{ kg}$ （只要計算數值正確，有效數字為 2 或 3 位皆可得分）

全對可得 **2分**，寫錯 SFs **扣0.5分**，單位並未標示或標示錯誤者，**扣1分**。



- c) 根據上面的數據，計算出每一個金原子的質量及亞佛加厥數。金的相對原子量為 196.97。

一個金原子的質量：

$$\text{質量} = 1.31 \times 10^{-24} \text{ kg} / 4 = 3.28 \times 10^{-25} \text{ kg}$$

全對可得 **2分**，寫錯 SFs **扣0.5分**，單位並未標示或標示錯誤者，**扣1分**。

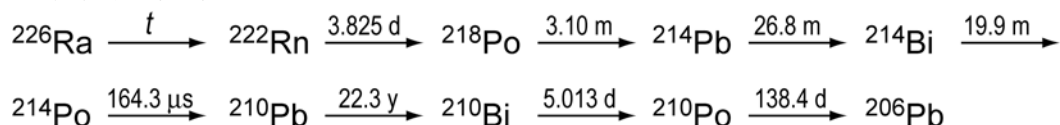
亞佛加厥數：

$$N_A = 196.97 \text{ g mol}^{-1} / 3.28 \times 10^{-22} \text{ g} = 6.01 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

全對可得 **2分**，寫錯 SFs **扣0.5分**，單位並未標示或標示錯誤者，**扣1分**。

方法 B---放射性元素分析法（拉塞福，1911）

^{226}Ra 的衰變如下所示：



上述式子中的時間是半生期（或半衰期），其單位包括：y=年；d=日；m=分。

第一個衰變反應中，半衰期標示為 t ，其半衰期時間較其他的半衰期長很多。

- d) 在下表的衰變變化中，指出哪些是屬於 α 衰變？哪些是屬於 β 衰變？在對應的空格內打勾。



	α -decay	β -decay
$^{226}\text{Ra} \longrightarrow ^{222}\text{Rn}$	×	
$^{222}\text{Rn} \longrightarrow ^{218}\text{Po}$	×	
$^{218}\text{Po} \longrightarrow ^{214}\text{Pb}$	×	
$^{214}\text{Pb} \longrightarrow ^{214}\text{Bi}$		×
$^{214}\text{Bi} \longrightarrow ^{214}\text{Po}$		×
$^{214}\text{Po} \longrightarrow ^{210}\text{Pb}$	×	
$^{210}\text{Pb} \longrightarrow ^{210}\text{Bi}$		×
$^{210}\text{Bi} \longrightarrow ^{210}\text{Po}$		×
$^{210}\text{Po} \longrightarrow ^{206}\text{Pb}$	×	

全對可得 **2分**，每錯一處或空白者，則**扣1分**。

- e) 現有一個已經純化且含有 192 mg 的 ^{226}Ra 樣品，並放置 40 天。指出在此放射性系列中，第一個尚未達到穩定態 (steady-state) 同位素 (起始的 Ra 除外)。

^{210}Pb

全對可得 **1分**，錯誤或沒寫質量數者為 **0分**。

- f) 所有由此樣品所產生的 α 衰變，用閃爍計數器測量結果為 27.7 GBp (1Bp = 1 count/s = 1 次/秒)。如果將此樣品密封經過 163 天之後，計算可以產出多少個 α 粒子？

$$2.77 \times 10^{10} \text{ s}^{-1} \times 163 \times 24 \times 60 \times 60 \text{ s} = 3.90 \times 10^{17}$$

全對可得 **2分**。

- g) 密封樣品經過 163 天之後發現含有氦氣 (He)，此氦氣在溫度 273 K，壓力為 101325 Pa 的條件下，體積為 10.4 mm³。根據這些數據，計算出亞佛加厥數。

$$n = pV/RT = 4.64 \times 10^{-7} \text{ mol}$$

$$NA = 3.90 \times 10^{17} / 4.64 \times 10^{-7} \text{ mol} = 8.4 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

全對可得 3分。

- h) ²²⁶Ra 經質譜分析此同位素之質量為 226.25。利用教科書所介紹的亞佛加厥數 (6.022×10²³) 來計算原樣品中所含的 ²²⁶Ra 原子個數 (用 n_{Ra} 表示之)、衰變速率常數 (用 λ 表示之) 以及 ²²⁶Ra 的半衰期 (用 t 表示之且單位為年 (y))。你只需考慮衰變到問題(e)中所指出的同位素。

$$n_{\text{Ra}} = 0.192 \text{ g} \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} / 226.25 \text{ g mol}^{-1} = 5.11 \times 10^{20} \text{ 個原子}$$

全對可得 1分。

$$\lambda = 2.77 \times 10^{10} \text{ s}^{-1} / 4 / 5.11 \times 10^{20} = 1.36 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1} \text{ (只有 1/4 的 } ^{226}\text{Ra 衰退)}$$

全對可得 3分，單位並未標示或標示錯誤者，扣1分，沒寫係數 4 者 扣1分。

$$t = \ln 2 / \lambda = 5.12 \cdot 10^{10} \text{ 秒} = 1620 \text{ 年}$$

全對可得 2分。

方法 C---粒子分散法（柏金，1909）

最早可以正確決定亞佛加厥數的許多方法中之一，是研究在水溶液中的膠體粒子受重力影響之下在水中的垂直分佈情形。在某實驗中，有半徑為 $2.12 \times 10^{-7} \text{ m}$ 且密度為 $1.206 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ 的膠體粒子，懸浮在一個溫度為 $15 \text{ }^\circ\text{C}$ 裝水的管子中。經一段充分時間而達到平衡之後，由管子底部向上分析四個不同高度之單位體積內所含的膠體粒子數目如下：

高度/ 10^{-6} m	5	35	65	95
單位體積內所含的膠體粒子數	4.00	1.88	0.90	0.48

- i) 假設膠體粒子的形狀是球形，計算：每一個膠體粒子的質量；與膠體粒子等體積水的質量 $m_{\text{H}_2\text{O}}$ ；以及膠體粒子之有效質量， m^* （須扣除水的浮力）。水的密度須使用 999 kg m^{-3} 。

$$V = 3.99 \times 10^{-20} \text{ m}^3$$

$$m = 4.81 \times 10^{-17} \text{ kg}$$

全對可得 2分，未標示單位者扣1分。

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 3.99 \times 10^{-17} \text{ kg}$$

全對可得 1分，未標示單位者扣0.5分。

$$m^* = 8.3 \times 10^{-18} \text{ (有效數字爲 1 或 2 位者皆可得分)}$$

全對可得 1分，未標示單位者扣0.5分。



達到平衡時，不同高度之單位體積中所含的膠體粒子數可依據波茲曼分佈 (Boltzmann distribution) 寫成：

$$\frac{n_h}{n_{h_0}} = \exp\left[-\frac{E_h - E_{h_0}}{RT}\right]$$

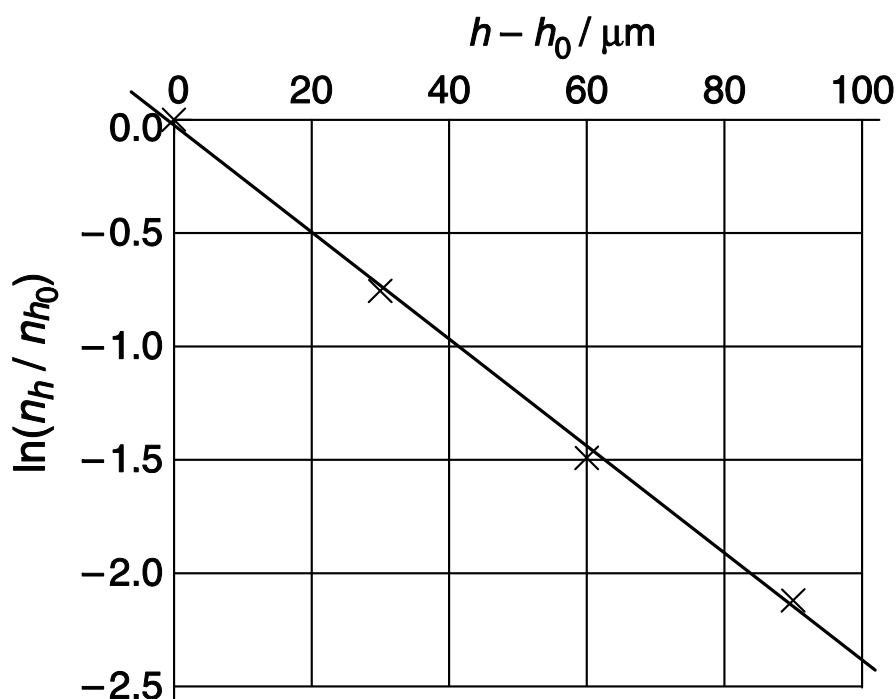
其中 n_h 是在高度為 h 時的單位體積中所含膠體粒子數

n_{h_0} 是在某個標準高度 h_0 時的單位體積中所含膠體粒子數

E_h 是在高度相對於管底為 h 時的每莫耳膠體粒子的重力位能

R 是氣體常數，為 $8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

利用上述表格內的數據，畫出 $\ln(n_h/n_{h_0})$ 對 $(h-h_0)$ 之關係圖如下。標準高度是選定距離管底 $5 \mu\text{m}$ 處。



j) 推導上圖直線斜率之方程式。

$$\text{斜率} = -m^* N_A g / (RT)$$

全對可得 **3分** (基本方程式 **1分**, 使用 m^* **1分**, N_A/R **1分**)。



k) 根據本題所有數據及方程式求出亞佛加厥數。

認可的斜率範圍為 $0.0235 \pm 0.002 \mu\text{m}$

因此 $N_A = (6.9 \pm 0.8) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (若作答者的斜率範圍錯誤，則該處數值應將標準放寬)。

全對可得 3分 (若斜率超出認可範圍者，則扣1分)。

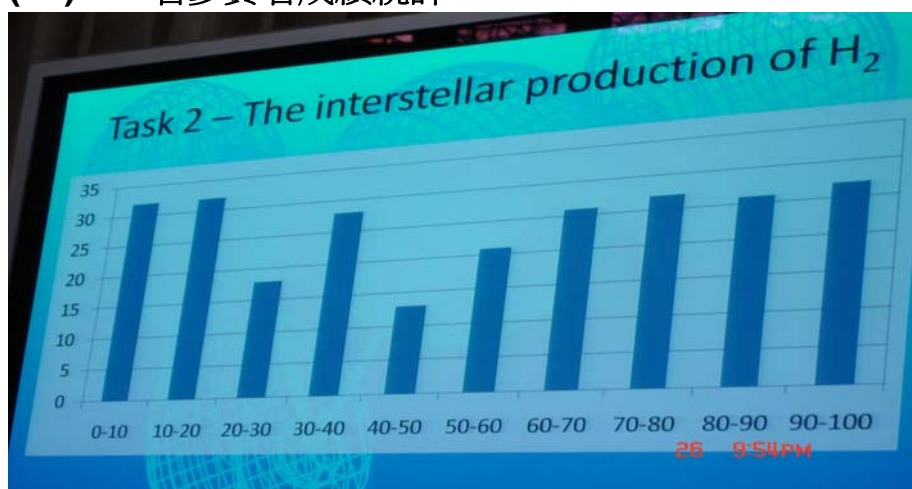
問題二

總分之 10%

星際間氫分子的產生

2a	2b	2c	2d	2e	2f	2g	2h	2i	Total
2	2	4	2	6	6	3	2	6	33

(T2)250 名參賽者成績統計



星際間的兩原子，如果相互碰撞，所生成的分子之能量，通常都太大，因此會快速地分離。只有吸附到塵埃粒子上的氫原子，才能反應生成氫分子。這是因為塵埃粒子會吸收大部分額外的能量，氫分子便可快速脫附而生成。這個問題中，我們將檢驗在塵埃粒子表面上生成氫分子的兩個動力學模型。

在這兩個模型裡，氫原子吸附到塵埃粒子表面的速率常數皆為 $k_a = 1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 。而在星際間，一般氫原子的粒子密度（單位體積內的氫原子數目，number density）為 $[H] = 10 \text{ cm}^{-3}$ 。

[注意：在本題中，處理吸附於表面的原子數目與氣態原子的粒子密度之方式，跟一般速率方程式中處理濃度的方式一樣。因此，反應速率的單位是單位時間內反應的原子或分子數，反應速率的單位與一般習慣的單位有點不一樣。]

- a) 計算氫原子吸附到一個塵埃粒子上的速率。在本題中，你可以假設此速率為一常數。



$$1.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

全對可得 **2分**。

氫原子的脫附是吸附在塵埃粒子上的原子數目(N)的一級反應，而其速率常數為 $k_d = 1.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。

b) 假設僅有吸附與脫附發生，計算處在穩態 (steady-state) 時，吸附在塵埃粒子表面上的氫原子數目 N 。

$$1.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} = 1.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} N$$

$$N = 7.4 \times 10^{-2}$$

全對可得 **2分**。

表面上的氫原子可以自由移動，當兩個氫原子相遇，會形成氫分子，然後再脫附離開。接下來，我們將討論兩種動力學模型，其差異在於處理反應的方式不同，但兩模型皆有相同的吸附、脫附、雙分子反應速率常數， k_a 、 k_d 、 k_r ，其值為：

$$k_a = 1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$k_d = 1.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$k_r = 5.1 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$$

模型 A

假設氫分子的生成是一個二級反應。因此，在一個塵埃粒子上，經由反應導致的氫原子之消失速率為 $k_r N^2$ 。



- c) 寫下包含有吸附、脫附、與反應的速率定律式，此即 N 的變化之速率方程式。
在穩定態的條件下（steady state conditions），決定 N 的數值。

$$\frac{dN}{dt} = 0 = k_a[H] - k_d N - k_r N^2$$

$$N = \frac{-k_d + \sqrt{k_d^2 + 4k_r k_a [H]}}{2k_r}$$

$$N = 5.2 \times 10^{-5}$$

全對可得 4分（方程式 2分，答案 2分）。

- d) 計算在此模型中，每個塵埃粒子上的 H_2 生成速率。

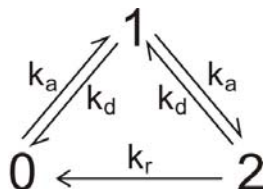
$$1/2k_r N^2 = 7.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

全對可得 2分（沒寫係數 1/2 者則得 1分）。



模型 B

模型 B 嘗試去分析一個塵埃粒子吸附有 0、1 或 2 個氫原子的機率。此三個狀態相互的連結，可由下列反應圖表示。假設不會有超過兩個原子同時吸附在一個塵埃粒子上。



x_0 , x_1 and x_2 代表塵埃粒子分別吸附有 0, 1 or 2 個氫原子的分率 (fraction)。在下面的動力學分析中，我們可將分率視為濃度來處理。對於一個處於狀態 m 的系統 (分率為 x_m)，三個可能過程的速率定律式可分別寫為：

吸附 ($m \rightarrow m + 1$): rate = $k_a[H]x_m$

脫附 ($m \rightarrow m - 1$): rate = $k_d m x_m$

反應 ($m \rightarrow m - 2$): rate = $\frac{1}{2} k_r m(m-1)x_m$

e) 寫下三個分率 x_0 、 x_1 和 x_2 的速率定律式，即變化速率 dx_m/dt 的方程式。

$$\frac{dP_0}{dt} = -k_a[H]P_0 + k_d P_1 + k_r P_2$$

$$\frac{dP_1}{dt} = k_a[H]P_0 - (k_a[H] + k_d)P_1 + 2k_d P_2$$

$$\frac{dP_2}{dt} = k_a[H]P_1 - (2k_d + k_r)P_2$$

(記得要將 P 轉換成 X)

每一個計算式 **2分**。

f) 假設穩定態條件，使用上述的速率定律式，找出 x_2/x_1 與 x_1/x_0 兩個速率比例的表達式，並計算出這些比例。



$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{k_a[H]}{(2k_d + k_r)} \approx \frac{k_a[H]}{k_r} = 2.7 \times 10^{-9}$$

$$\frac{P_1}{P_0} = \frac{k_a[H](2k_d + k_r)}{k_d(2k_d + k_r) + k_r k_a[H]} \approx \frac{k_a[H]}{k_d + k_a[H]} = 6.9 \times 10^{-2}$$

每一個計算式 **2分**（正確或是接近的計算式皆可給分），每一個數值 **1分**。

- g) 算出穩定態分率， x_0 、 x_1 和 x_2 。[如果你無法解出 (f) 中的比例，用 $x_2/x_1 = a$ 與 $x_1/x_0 = b$ 進行計算，並用代數表達出結果]

$$P_0 = 0.94$$

$$P_1 = 0.064$$

$$P_2 = 1.8 \times 10^{-10}$$

每一個答案 **1分**。

- h) 算出此模型中每個塵埃粒子上氫分子的生成速率。

$$k_r x_2 = 9.0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

全對可得 **2分**。

- i) 目前還不能由實驗測量到這些反應的速率，但是最近的電腦模擬，所給出的速率為 $9.4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 。下列的敘述在此二模型中是否正確？正確者在空格中打勾。

陳 述	模型 A	模型 B	兩者皆非
氫原子的吸附過程是速率決定步驟	✓	(✓)	
氫分子的脫附過程是速率決定步驟			✓
表面上的雙分子反應是速率決定步驟			✓
吸附第二個氫原子是速率決定步驟		✓	
不管吸附的原子數，反應皆可發生的這個假設會導致明顯的誤差（至少兩倍的差異）	✓		
限制吸附原子數的上限為 2，會導致明顯的誤差（至少兩倍的差異）			✓

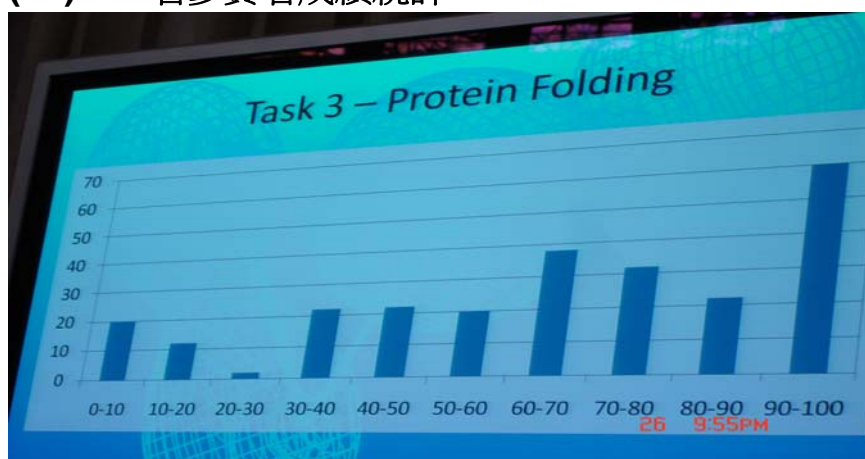
問題三

總分之 9%

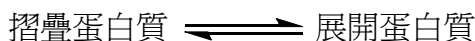
蛋白質的摺疊

3a	3b	3c	3d	3e	3f	3g	3h	Total
2.5	3.5	1	6	2	4	2	2	23

(T3)250 名參賽者成績統計



許多小的蛋白質的展開反應 (unfolding reaction) 可以用下列的平衡來描述：



你可以假設蛋白質摺疊反應 (folding reaction) 是單步驟反應。此反應的平衡位置會隨溫度變化，當蛋白質分子一半處於展開狀態，另一半是摺疊狀態時，所對應的溫度稱為熔解溫度 T_m 。

1.0 μM 的蛋白質 Chymotrypsin Inhibitor 2 (CI2)，在波長為 356 nm 處，測量其（溫度介於 58 與 66 $^{\circ}\text{C}$ 間）螢光訊號的強度為：

溫度/ $^{\circ}\text{C}$	58	60	62	64	66
螢光強度 (某固定單位)	27	30	34	37	40

含有完全處於摺疊狀態的蛋白質分子，濃度為 1.0 μM 的樣品，在波長 356 nm 處的螢光訊號強度為 21 單位。而含有完全處於展開狀態的蛋白質分子，濃度也為 1.0 μM 的樣品，所產生的螢光訊號強度為 43 單位

- a) 假設每一個物種的螢光強度正比於其濃度。計算在每一個溫度下，展開分子的分率 (fraction) x 。



溫度 /°C	58	60	62	64	66
x	0.27	0.41	0.59	0.73	0.86

全對可得 **2.5 分** (計算式 **1 分**, 每答錯一處 **扣 0.5 分**)。

b) 用分率 x 表達出平衡常數的方程式。並計算在每一個溫度下, K 的數值。

溫度 /°C	58	60	62	64	66
K	0.38	0.69	1.4	2.7	6.3

全對可得 **3.5 分** (計算式 **1 分**, 每答錯一處 **扣 0.5 分**)。

c) 估計此蛋白質的 T_m (精確到 1°C)

$$T_m = 61^\circ\text{C}$$

全對可得 **1 分**。

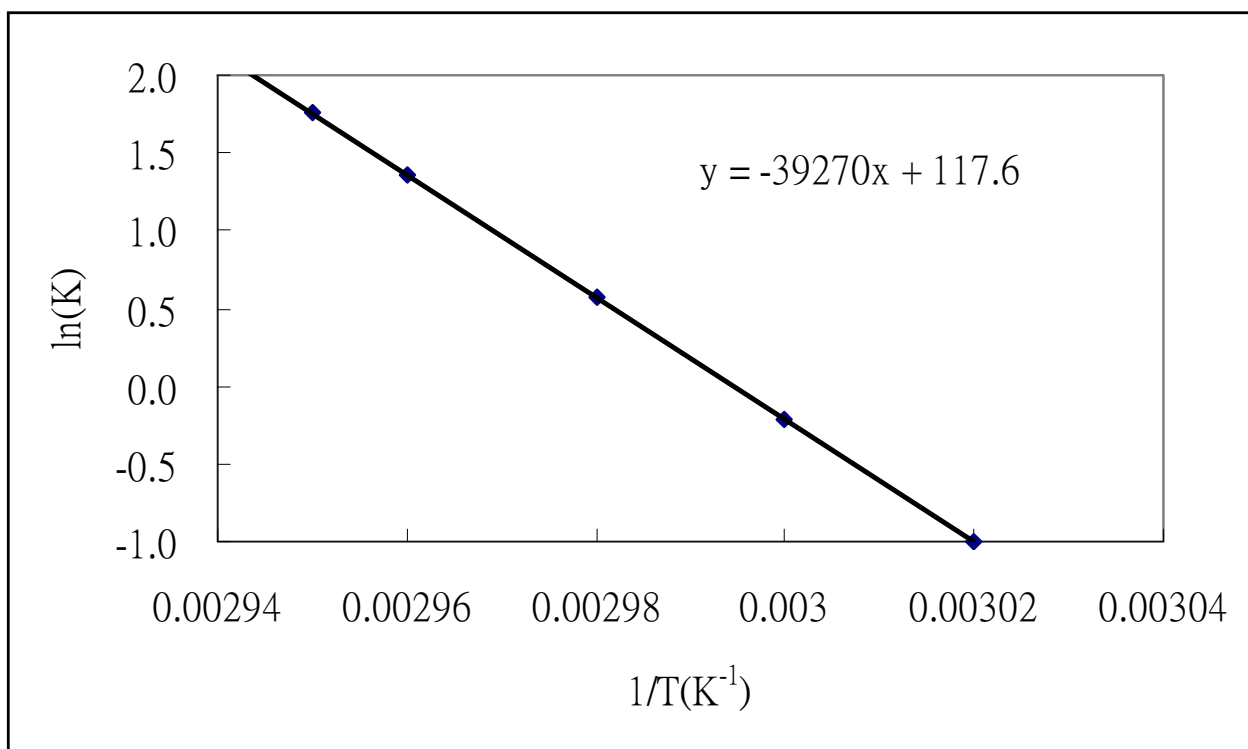
假設此蛋白質的展開反應的 ΔH° 與 ΔS° 皆為常數, 與溫度無關, 我們會有下式:



$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + C$$

其中 C 為常數。

- d) 畫出適當的圖，然後決定此蛋白質展開反應的 ΔH° 與 ΔS° 。



$$\Delta H^\circ = 330 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ = 980 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

總共 6 分（斜率若是界於-37000 至-41000 者，可得 **2 分**，而界於-35000 至-37000 或-41000 至-43000 者，可得 **1 分**，而溫度單位標示為°C 者，則為 **0 分**），繪圖 **2 分**， ΔH° 和 ΔS° 各 **1 分**。

如果你無法算出 ΔH° 與 ΔS° ，你可以使用下列**不正確**的數值進行剩下問題的計算。

$$\Delta H^\circ = 130 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ = 250 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$



e) 計算在 25°C 反應的平衡常數。

$$\Delta H^\circ = 330000 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ = 980 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = 35000 \text{ J mol}^{-1} \text{ (25}^\circ\text{C)}$$

$$\text{因此 } K = 6.9 \times 10^{-7}$$

全對可得 **2分**。

如果你無法算出 K ，你可以使用不正確的數值 $K = 3.6 \times 10^{-6}$ ，進行剩下問題的計算。

CI2 蛋白質的摺疊反應的一級速率常數可以用下列的螢光強度隨時間變化得出，此過程利用改變溶液的 pH 值，讓已完全展開的蛋白質重新摺疊起來。在溫度為 25 °C，起始濃度為 1.0 μM，而且完全是展開 CI2 的樣品中，展開蛋白質的濃度隨時間之量測結果如下：

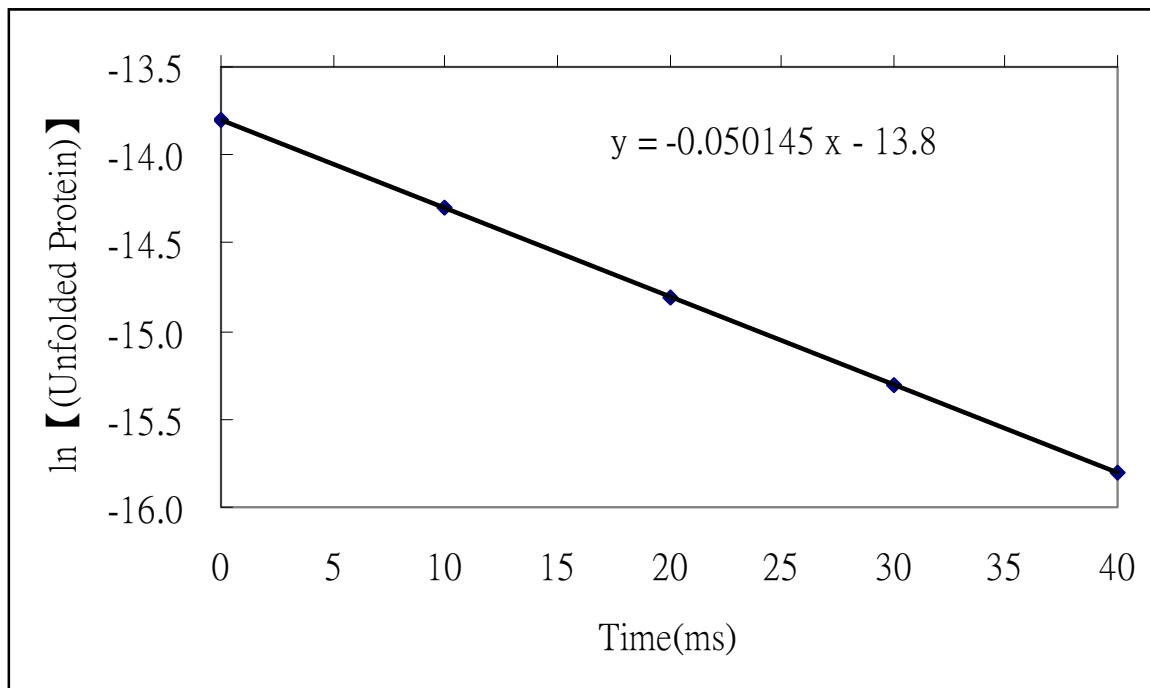
時間 / ms	0	10	20	30	40
濃度 / μM	1	0.64	0.36	0.23	0.14



學生姓名：

學生代碼：TWN-S4

- f) 畫出適當的圖，然後決定在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 時，蛋白質摺疊反應的速率常數， k_f 。



$$k_f = 50 \text{ s}^{-1}$$

總共 4 分（在圖表中標出 \ln （未折疊蛋白質的濃度）對時間者，可得 **2 分**，計算所得之數率常數值是界於 48 至 53 s^{-1} 者，可得 **2 分**，其他錯誤或未標示單位者，則扣 **1 分**）。

你如果無法算出 k_f 的數值，你可以使用不正確的數值 $k_f = 60 \text{ s}^{-1}$ ，進行剩下的問題。



g) 決定在 25 °C，蛋白質展開反應的速率常數 k_u 的數值。

$$K_u = 3.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

全對可得 **2分**（其他錯誤或未標示單位者，則**扣1分**）。

h) 已知在 20 °C 時，蛋白質摺疊反應的速率常數是 33 s^{-1} ，計算蛋白質摺疊反應的活化能。

$$\text{活化能} = 61 \text{ kJ mol}^{-1}$$

全對可得 **2分**（其他錯誤或未標示單位者，則**扣1分**）。

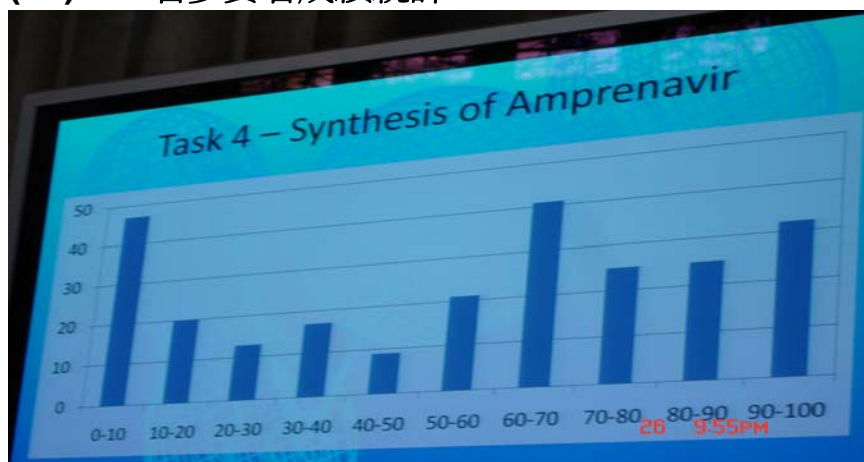
問題四

總分之 9%

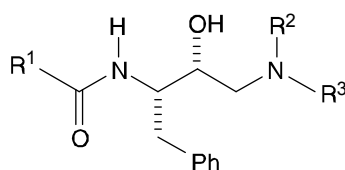
Amprenavir (安佩那維)的合成

4a A	4a B	4a C	4a W	4a X	4a Y	4a Z	4b	Total
4	3	2	3	3	2	3	3	23

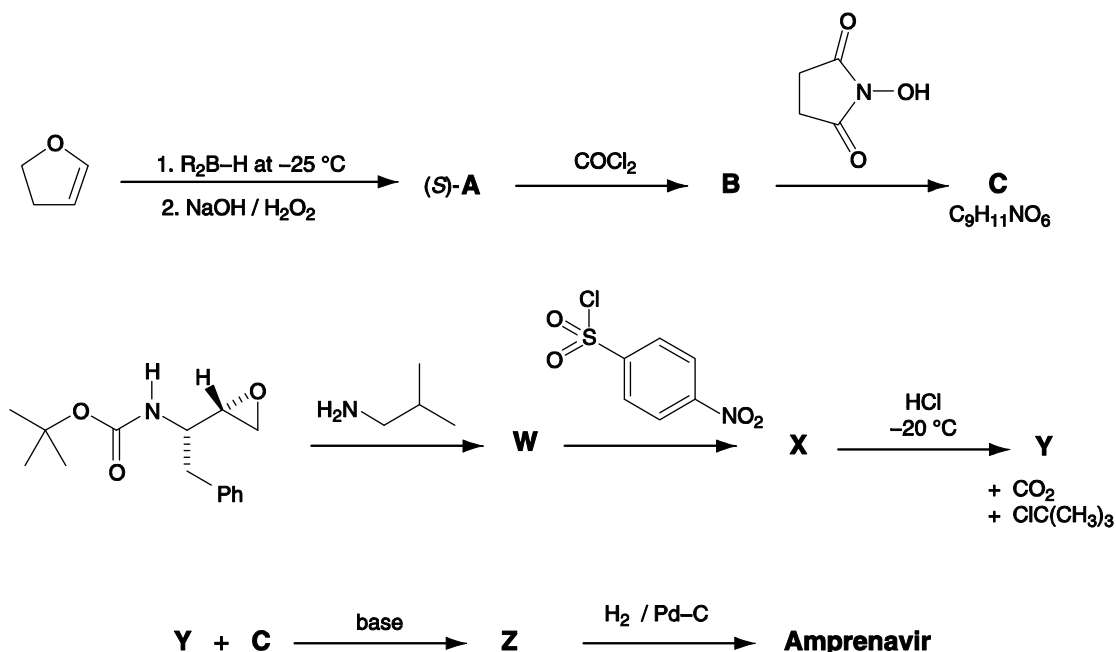
(T4)250 名參賽者成績統計



有一類抗愛滋病的藥屬於蛋白酶抑制劑，其功用是可以阻斷在宿主細胞內製造病毒的酵素（或酶）的某一活化中心。有兩種已測試成功的藥物，Saquinavir（沙奎那維）和 Amprenavir（安佩那維）可被用來模仿酵素內的過渡狀態，其結構如下。在此結構中， R^1 、 R^2 和 R^3 代表不是氫原子而是其他原子或原子團。



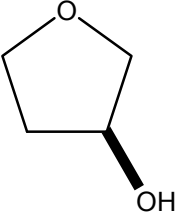
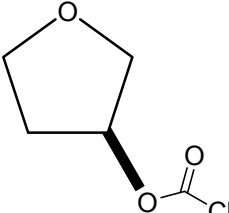
Amprenavir（安佩那維）的合成路徑如下圖所標示：



在第一個步驟中所用的試劑 R_2B-H ，如果 R 是屬於掌性的碳氫化合物時，則產物 A 會以 (s)-鏡像異構物 ((s)-enantiomer) 的形式生成。

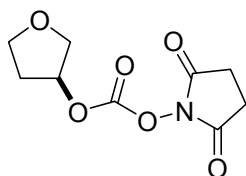
如果在 Amprenavir (安佩那維) 的溶液中加入 D_2O 並搖晃後，則有 3 根 ^1H-NMR 吸收峰 (訊號) 會消失，這 3 根吸收峰的化學位移 (δ) 分別為 4.2 (2H)、4.9 (1H) 和 5.1 (1H)。

畫出：a) 中間產物 A 、 B 、 C 、 W 、 X 、 Y 、 Z 以及 b) 最終產物 Amprenavir (安佩那維) 的結構。你必須清楚地畫出每一個化合物中的立體中心的立體化學。

<p>A</p>  <p><u>總共 4 分</u>，化學位置錯誤 <u>扣 1 分</u>，立體化學錯誤 <u>扣 1 分</u>，若答案包含硼者為 <u>0 分</u>，而為過氧化物者，則 <u>扣 2 分</u>。</p>	<p>B</p>  <p><u>總共 3 分</u>，若答案為碳酸鹽者得 <u>2 分</u> (雖然此為一合理的答案，但其卻無法在接下來的步驟中反應)，若立體化學與 A 不同者，則 <u>扣 1 分</u>。</p>
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

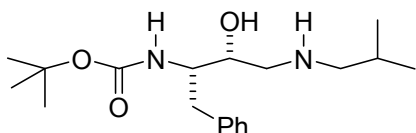


C



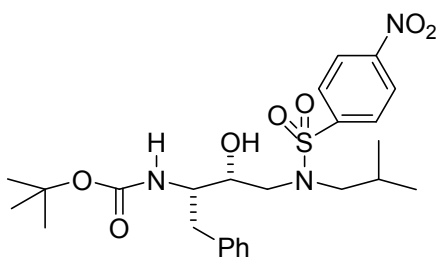
總共 **2** 分 (若反應中有氮或一氧化碳者為 **0** 分，其他的立體化學錯誤者 **扣 1** 分)。

W



總共 **3** 分 (錯誤的化學位置 **扣 1** 分，錯誤的立體化學 **扣 1** 分，若攻擊處是在羰基者為 **0** 分，答案為去質子化者為 **0** 分)。

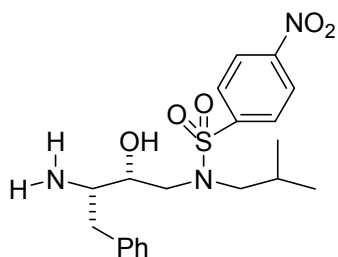
X



總共 **3** 分 (若用 OH 為攻擊者，可得 **2** 分，而其他的立體化學錯誤者，則扣 **1** 分)。

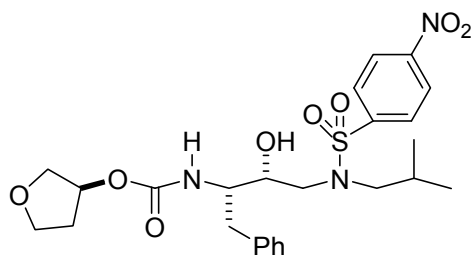


Y



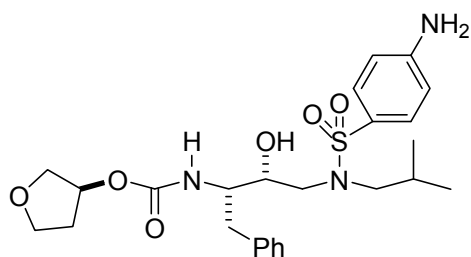
總共 2 分 (胺亦或是相對應的銨鹽皆可給分，而其他的立體化學錯誤者，則扣 1 分)。

Z



總共 3 分 (若 succinamide 處開環者扣 1 分，而其他的立體化學錯誤者，則扣 1 分)。

Amprenavir (安佩那維)



總共 3 分 (若 NO_2 還原，且其被芳香環攻擊者，可得 **2 分**，若還原 **sulphonamide** 者，則可得 **1 分**，但還原苯基者或其他官能基者，則為 **0 分**，而其他的立體化學錯誤者，**扣 1 分**)。

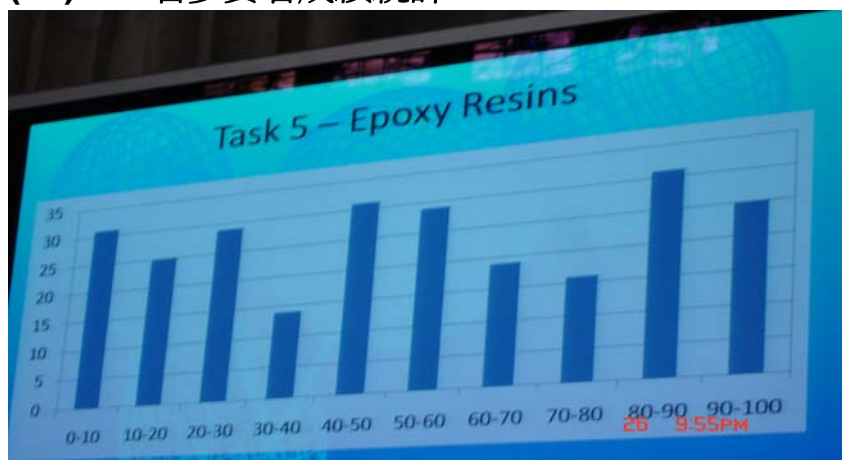


問題五 環氧樹脂

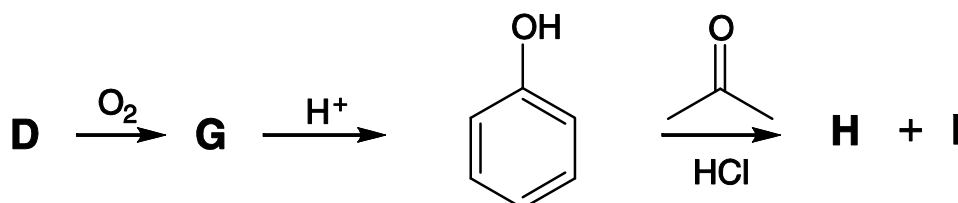
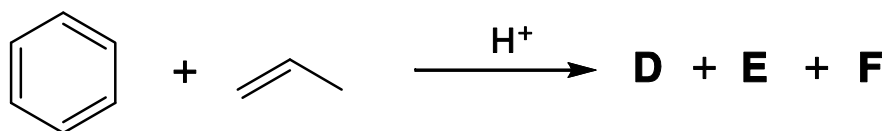
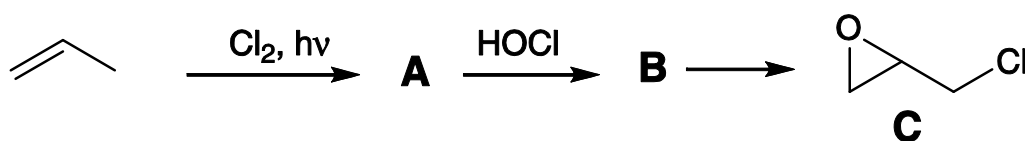
總分之 10%

5a A	5a B	5b	5c D	5c E	5c F	5d G	5e H	5f	5g I	5h J	5h K	5h L	5i M	5j N	5k O	Total
2	2	1	2	2	2	3	3	1	2	2	2	2	2	4	3	35

(T5)250 名參賽者成績統計



環氧樹脂 (epoxy resin) 的合成是一個高達天文數字金額的全球工業。環氧樹脂是一種高性能的黏著劑，它的製備是利用雙環氧基化合物 (bis-epoxide) 與二胺類 (diamine) 經由反應而產生。此雙環氧化合物可由化合物 **H** 和化合物 **C** (epichlorohydrin) 反應而生成。化合物 **H** 和化合物 **C** 的合成法如下圖所標示。



化合物 **C** 的製備是用丙烯 (propene) 和氯氣 (chlorine) 在照光的條件下反應而獲得。



41st INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
UK JULY 18-27, 2009

理論試題與參考解答評分標準

學生姓名：

學生代碼：TWN-S4



a) 畫出 A 和 B 的結構：

<p>A</p> <p>總共 2 分 (若答案為 1,2-dichloropropane 者得 1 分)。</p>	<p>B</p> <p>和/或</p> <p>總共 2 分 (答案為 diol 者為 0 分)。</p>
------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------

b) 寫出可將 B 轉換成化合物 C 的適當試劑：

NaOH，或其他適宜的鹼類。

1 分。

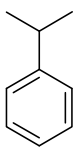
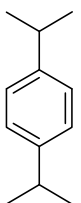
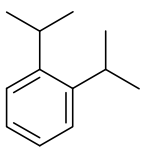
化合物 H 的製備可以從苯及丙烯在酸的催化下，可生成一個量較多的主產物 D 和其他兩個量較少的產物 E 和 F 的結果方面著手。

c) 根據下面的資料，畫出 D、E 和 F 的結構

D：元素分析 C 89.94%，H 10.06%；¹³C NMR 光譜有 6 條吸收峰

E：元素分析 C 88.82%，H 11.18%；¹³C NMR 光譜有 4 條吸收峰

F：元素分析 C 88.82%，H 11.18%；¹³C NMR 光譜有 5 條吸收峰

<p>D</p>  <p>總共 2 分 (若只寫出分子式, 或其他沒有芳香環之答案者, 0 分)。</p>	<p>E</p>  <p>總共 2 分 (若答案為不正確的異構物, 或沒有芳香環者, 0 分)。</p>	<p>F</p>  <p>總共 2 分 (若答案為不正確的異構物, 或沒有芳香環者, 0 分)。</p>
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

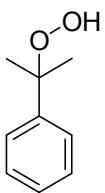
將氧氣通到熱的 **D** 溶液時可生成 **G**, 將 **G** 和酸反應時, 則會產生酚 (phenol) 和丙酮 (acetone)。

G 可使碘化鉀-澱粉 (starch-iodine) 試紙由白色變為深藍色, 而且 **G** 的 ^{13}C NMR 光譜有 6 條吸收峰, 其 ^1H NMR 光譜資料如下:

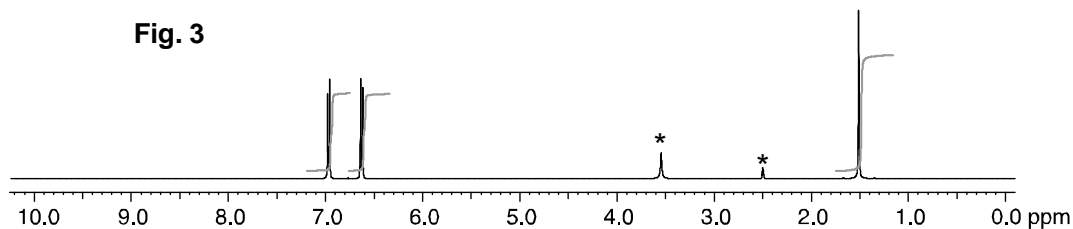
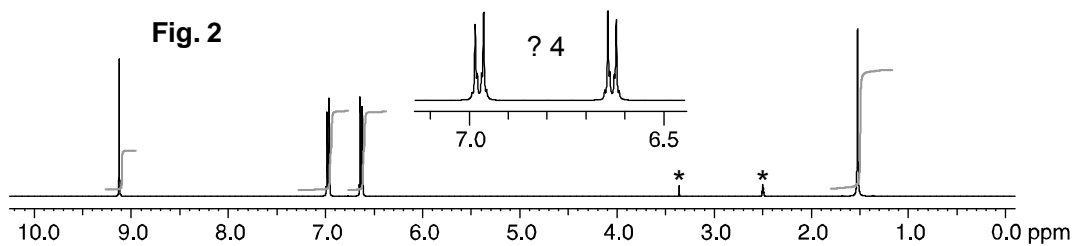
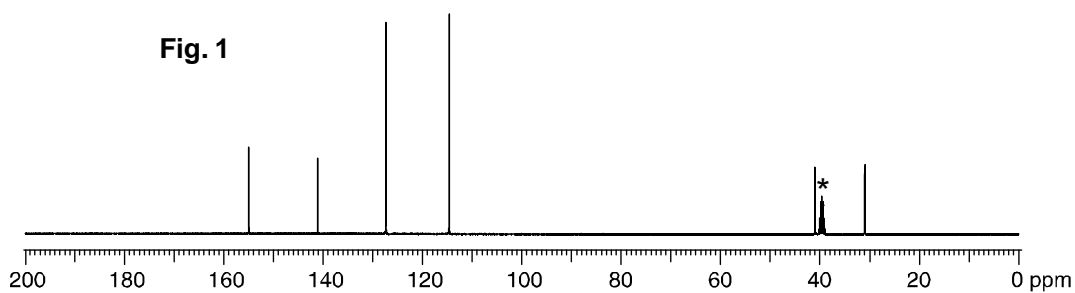
δ 7.78 (1H, s), 7.45-7.22 (5H, m), 1.56 (6H, s)。

如果加入 D_2O 時, 則 $\delta=7.78$ 的吸收峰會消失。(s: 單峰, m: 多重峰)

d) 畫出 **G** 的結構

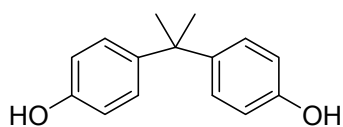
<p>G</p>  <p>總共 3 分 (若有明顯氧化劑者得 1 分, 若可替換 OH 的位置是在明顯處者, 可得 1 分, 化合物結構能與 NMR 值相符合者得 1 分)。</p>

將酚、丙酮和鹽酸反應時會產生化合物 **H**, 化合物 **H** 的 ^{13}C NMR 光譜如圖 1 (Fig. 1) 所表示, 而 ^1H NMR 光譜則如圖 2 (Fig. 2) 所表示, 其中化學位移 6.5~7.1 ppm 的部分是以放大 4 倍的方式呈現出來。而且加入一滴 D_2O 之後, 化合物 **H** 的 ^1H NMR 光譜變成如圖 3 (Fig. 3) 所表示。光譜圖中的溶劑峰均用星號 (*) 標示出來。



e) 畫出化合物 H 的結構

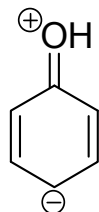
H



3分



f) 畫出酚的某一個共振結構 (resonance structure)，此結構可以清楚地說明為何酚用來合成化合物 **H** 時會具有位置選擇性 (regioselective formation)。



1分

當酚和丙酮反應時亦會產生第二種化合物 **I**，化合物 **I** 的 ^{13}C NMR 光譜有 12 條吸收峰；其 ^1H NMR 光譜資料如下：

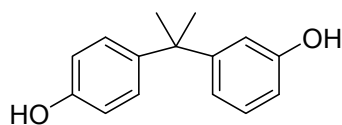
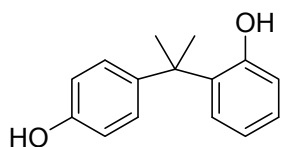
δ 7.50-6.51 (8H, m)，5.19 (1H, s)，4.45 (1H, s)，1.67 (6H, s)。

加入 D_2O 時， $\delta=5.15$ 和 4.45 的吸收峰會消失。(s：單峰，m：多重峰)

g) 畫出 **I** 的結構。

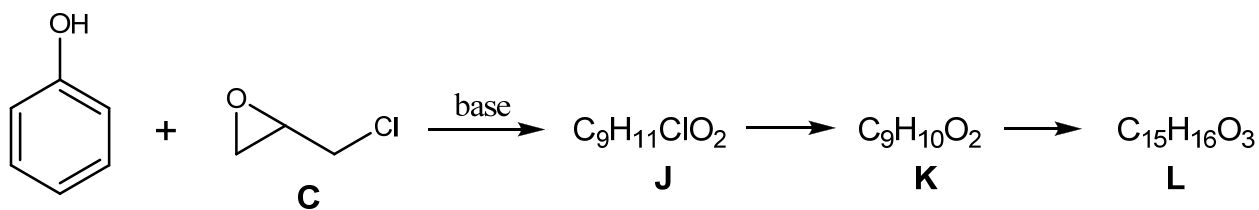


I



總共 2 分 (若答案為 meta-para 化合物者得 1 分)。

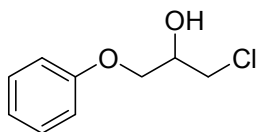
過量的酚和化合物 **C** 在鹼的作用下可生成 ^{13}C NMR 光譜有 6 條吸收峰的產物 **L**。如果反應在未完全反應完畢前便停止下來時，則會發現有產物 **J** 和 **K** 的生成，而且可以分離出來。產物 **K** 是從產物 **J** 轉換而來；而產物 **L** 則是從產物 **K** 轉換而來。



h) 畫出 **J**、**K** 和 **L** 的結構。

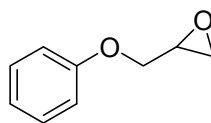


J



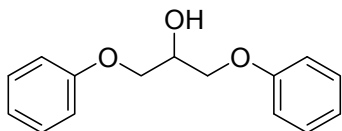
總共 2 分（化學位置錯誤者，扣 1 分）。

K



總共 2 分（化學位置錯誤者，扣 1 分）。

L



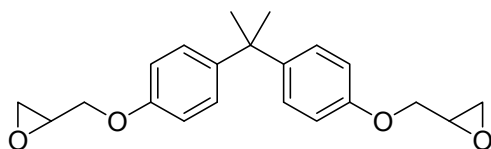
總共 2 分（若答案為 1,2-biphenoxy 者，則為 0 分）。

如果將化合物 H 和極過量的化合物 C 以及鹼反應時，則可生成含有雙環氧基（bis-epoxide）的單體 M，而且 M 不含有氯或氫氧基（OH 或羥基）。

i) 畫出 M 的結構。



M

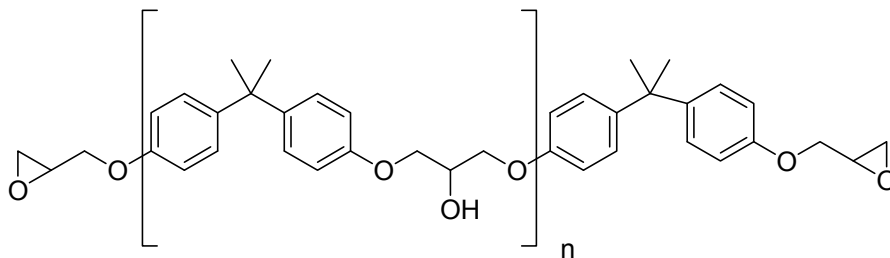


2分

如果將化合物 **H** 和稍微過量的化合物 **C** 以及鹼反應時，則可生成 **N**。**N** 是以“尾端基團 1-[重複單元]_n-尾端基團 2”（**endgroup1-[repeat unit]_n-endgroup2**）的形式存在而且 n 大約是介於 10 – 15 間。**N** 不含有氮，但每一個的重複單元(repeat unit)中均含有一個氫氧基（OH 或羥基）。

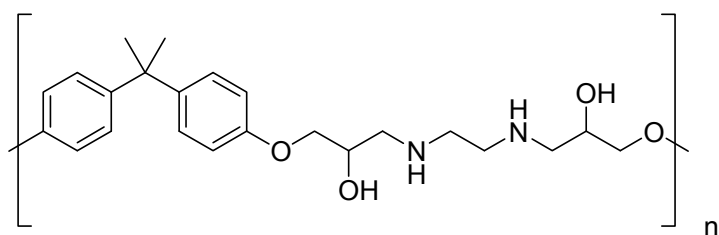
- j) 如上述:用“尾端基團 1-[重複單元]_n-尾端基團 2”（**endgroup1-[repeat unit]_n-endgroup2**）的方式畫出 **N** 的結構

N



總共 4 分（正確寫出重複單體者，可得 **2 分**；正確寫出尾端單體者，可各得 **1 分**）。

- k) 當雙環氧基化合物 **M** (bis-epoxide **M**) 和 1,2-二胺基乙烷(ethane-1,2-diamine) 進行反應時，可生成多聚合的環氧樹脂 **O** (polymeric epoxy resin **O**)。以畫重複單元(repeat unit)的方式畫出 **O** 的結構。



3分

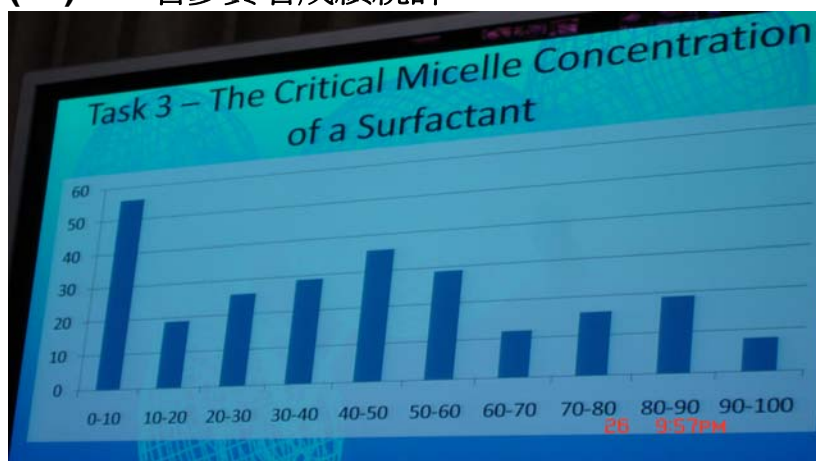
問題六

總分之 12%

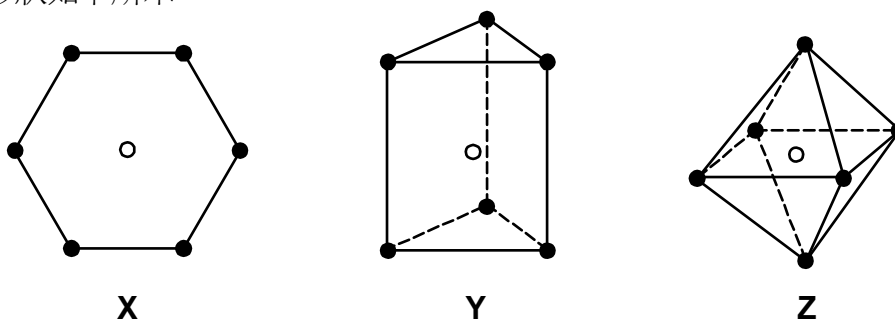
過渡金屬錯合物

6a	6b	6c	6d	6e	6f	6g	6h	6i	6j	6k	6l	Total
18	5	4	6	5	2	3	2	4	4	2	6	61

(T6)250 名參賽者成績統計



Alfred Werner 使用“異構物計數”的方法推斷配位數為 6 的金屬錯合物之結構。他考慮的三種形狀如下所示。



在每一個結構中，空心圓圈顯示中心金屬原子的位置，實心圓圈顯示配位基的位置。結構 X 是平面六角形，結構 Y 是三棱柱、結構 Z 則是正八面體。

當所有的配位基是相同的時，這三個形狀不同的錯合物都只有一種結構，即當錯合物的分子式為 MA_6 時，其中 A 是配位基。然而，當配位基 A 被一個或多個配位基取代後，每個結構就可能具有幾何異構物。這些幾何異構物中，又可能具有光學活性，而以一對光學異構物存在。

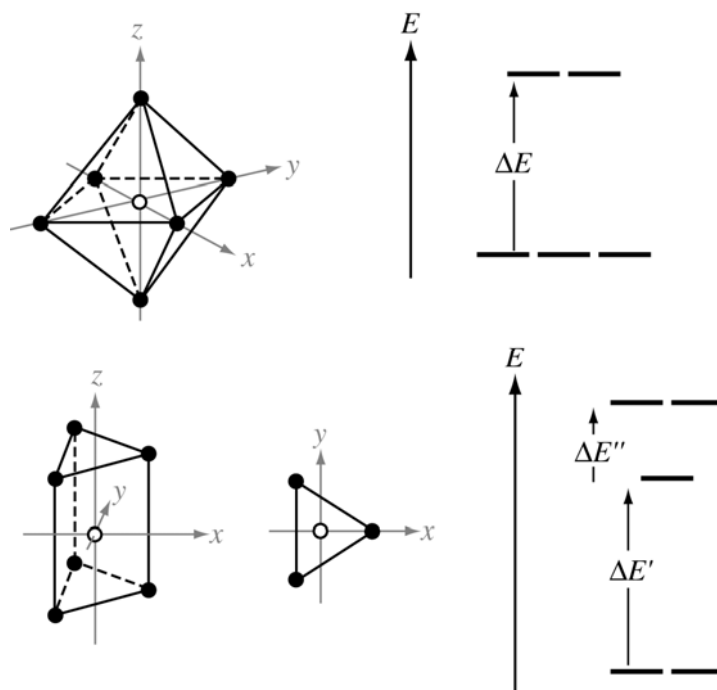
- a) 在下表中填寫出當錯合物中的單牙配位基 A 被單牙配位基 B 取代，或被對稱的雙牙基 C—C 取代，結構 X、Y 和 Z 會有多少幾何異構物？（雙牙基 C—C 只能取代相鄰位置的兩個配基，即在各結構中以一線聯結的位置）。

在空格中寫出每一種情況下的幾何異構物的數目。如果其中的一個幾何異構物有一對光學異構物的存在，就用一個星號“*”表示。如果有兩個具有光學異構物，則用兩個星號表示，以此類推。例如，如果你認為有五個幾何異構物的某個結構，其中 3 個具有光學異構物，則寫為 5***。

	預期之幾何異構物的數目		
	平面六角形 X	三菱柱 Y	正八面體 Z
MA_6	1	1	1
MA_5B	1	1	1
MA_4B_2	3	3*	2
MA_3B_3	3	3*	2
$MA_4(C-C)$	1	2	1
$MA_2(C-C)_2$	2	4*	2*
$M(C-C)_3$	1	2	1*

總共 18 分（每錯 1 處扣 1 分）。

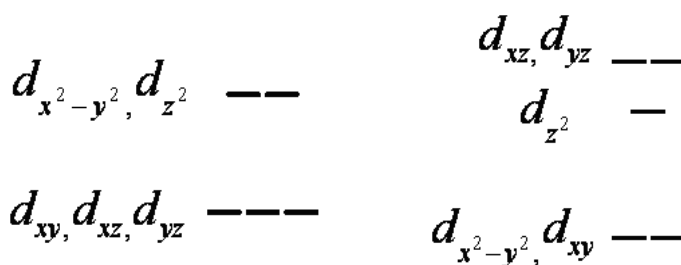
到目前尚未發現有錯合物以平面六角形 **X** 的結構存在，但三菱柱結構 **Y** 和正八面體結構 **Z** 則有許多例子。在這些錯合物中，金屬 d-軌域會分裂，其分裂形式會因幾何形狀的不同而不同，也因而有不同的能量，他們的分裂形式如下：



能階的能差 ΔE 、 $\Delta E'$ 和 $\Delta E''$ 之大小和錯合物的特性有關。

b) 在下圖每一個能階右側標出相對應的 d-軌域之名稱：

總共 5 分，每錯一處扣 0.5 分。



現有錯合物 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 和 $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{2-}$ 均為正八面體結構。其一的磁矩為 5.9 BM，另一為 3.8 BM，你必須判斷誰是誰。

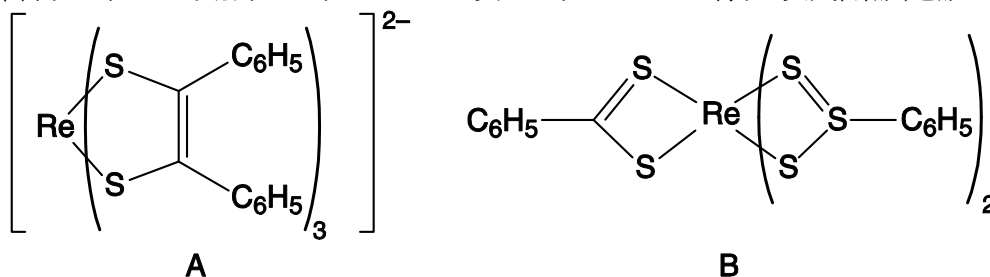


c) 在下圖中，畫出各個錯合物之電子組態。

總共 4 分（圖示中所標示的電子數正確者，可得 1 分，而電子排列正確者，可得 1 分）。




下列錯合物 A 和 B 的磁矩一為 1.9 BM，另一為 2.7 BM，你必須判斷誰是誰。

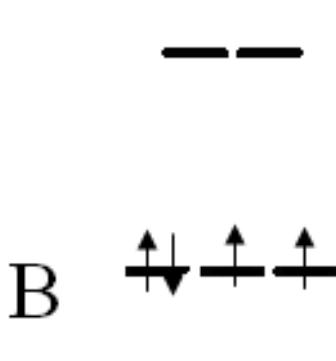


d) 畫出這兩個錯合物各別的 d-軌域分裂圖，並將電子填入。





A



B

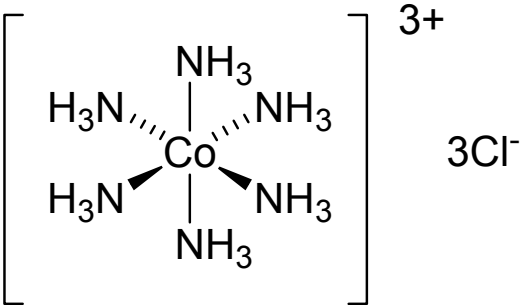
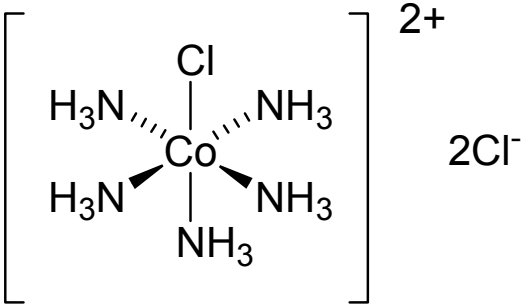
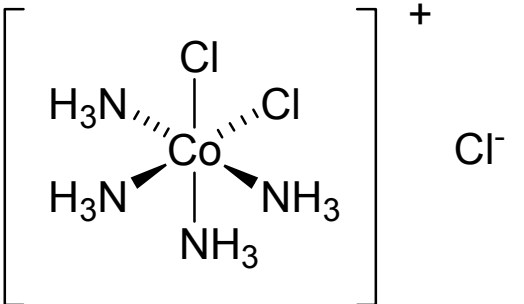
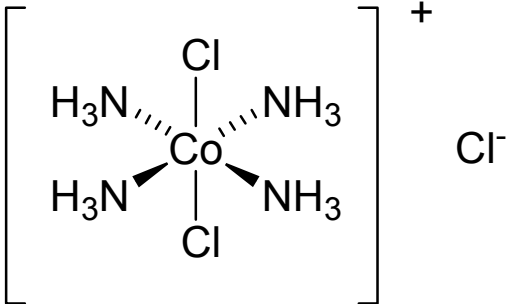
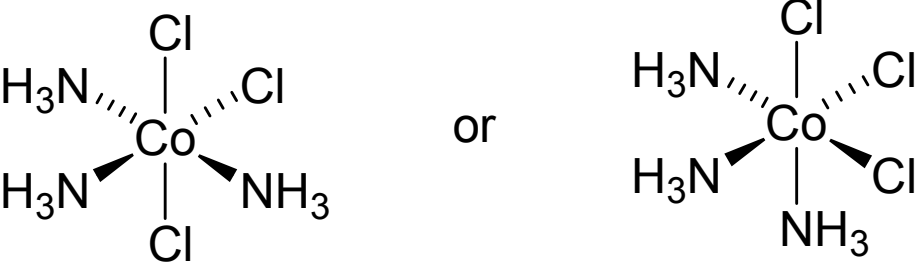
總共 6 分 (正確標示出各錯合物之電子數者，可得 **1 分**，正確標示出各錯合物之未成對電子數正確者，可得 **1 分**，而畫出正確的分裂圖者，可得 **1 分**)

錯合物為正八面體結構者遠遠多於三菱柱結構。Werner 在一只含有 Co(III)、Cl 和 NH₃ 的錯合物中分離出五種化合物 C 到 G。他們都是正八面體結構。(此物有 6 種化合物，但 Werner 只能分離出其中 5 種)。Werner 的 5 種錯合物的莫耳導電度如下所示 (此數值為外插延伸到非常稀的溶液，單位為某固定單位)。化合物 G 不會和 AgNO₃ 溶液反應。化合物 C、D 和 E 和 AgNO₃ 溶液反應時的計量各不相同。化合物 E 和 F 和 AgNO₃ 溶液反應時的計量相同。

	C	D	E	F	G
莫耳導電度	510	372	249	249	~0

e) 畫出化合物 C 到 G 的結構。



<p>C <u>1分</u></p> 	<p>D <u>1分</u></p> 
<p>E <u>1分</u></p> 	<p>F <u>1分</u></p> 
<p>G <u>1分</u></p> 	

Werner 也是第一位分離出正八面體結構之光學異構物，**H**，的化學家。化合物 **H** 不含任何碳原子，只含有 Co、Cl、NH₃ 和一個含氧的物質，它可能為 H₂O 或 HO⁻ 或 O²⁻。此化合物中鈷是以正八面體形式鍵結，所有的氯離子都可以很容易的由 AgNO₃ 溶液滴定去除。0.2872 g 的化合物 H (不含結晶水)需要 0.100 M 的 AgNO₃ 溶液 22.8 mL 來沉澱所有的氯離子。

f) 計算化合物 H 中，氯離子的重量百分比。

$$\text{Ag}^+ \text{的莫耳數} = \text{Cl}^- \text{的莫耳數} = 2.28 \times 10^{-3}$$

$$\text{Cl}^- \text{的質量} = 8.0826 \times 10^{-2} \text{ g}$$

$$\% \text{Cl} = 28.1$$

2分

化合物 H 在酸中很穩定，但在鹼中會被水解。0.7934 g 的化合物 H (不含結晶水)和過量的 NaOH 溶液加熱。產生 Co(III) 氧化物，同時放出氨氣。將此氨氣完全蒸餾出來，並經由 50.0 mL 的 0.500 M 之 HCl 溶液吸收。剩下未反應的酸需要 0.500 M 的 KOH 溶液 24.8 mL 才能中和。

讓剩餘的 Co(III) 氧化物懸浮物逐漸冷卻，再加入約 1 g 的 KI，再用 HCl 溶液酸化使反應。產生的 I₂ 分子再由 0.200 M 的硫代硫酸鈉溶液滴定，共需 21.0 mL。

g) 計算化合物 H 中，NH₃ 的重量百分比。

$$\text{KOH 的莫耳數} = 0.0124$$

$$\text{氨中和 HCl 的莫耳數} = 0.025 - 0.0124 = 0.0126 \text{ mol}$$

$$\text{氨的質量} = 17.034 \times 0.0126 = 0.2146 \text{ g}$$

$$\% \text{氨} = 100 \times 0.2146 / 0.7934 = 27.1\%$$

3分



h) 寫出 Co(III) 氧化物和 KI 在酸性水溶液中之反應式。



2分

i) 計算化合物 **H** 中， Co 的重量百分比。

$$\text{硫代硫酸鹽的莫耳數} = 0.200 \times 21 / 1000 = 4.20 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Co 的質量} = 4.20 \times 10^{-3} \times 58.93 = 0.2475 \text{ g}$$

$$\% \text{Co} = 0.2475 / 0.7934 = 31.2\%$$

4分

j) 計算化合物 **H** 中，含氧物質為何？須有過程！

假設 100 克的錯合物，其中有 13.6 克莫耳比分別為 $\text{Co} : \text{NH}_3 : \text{Cl} = 0.529 : 1.591 : 0.7927 = 2 : 6 : 3$ 之含量。

而 O_2 ， OH^- 或 H_2O 所消耗的莫耳數約為 17 g mol^{-1}

氧消耗的莫耳分率約為 $13.6 / 17 = 0.8$

為達電荷平衡， $2(+3) + 6(0) + 3(-1) = +3$ ，因此需要 -3 來加以平衡，換而言之，需用 OH^- 來達成此反應。

4分



k) 寫出化合物 **H** 的實驗式。



2分

l) 畫出此具光學活性化合物 **H** 的結構。

總共 6 分

結構仍必須與下列經驗式相符合，其中應只有八面體的 **Co** 存在，且具有掌性，若皆無符合這些條件者，則為 0分。假若 **Cl** 直接與 **Co** 鍵結，亦或是 **NH₃** 與超過 1 個以上的 **Co** 鍵結，則扣4分。

