



# Theoretical Problems

44th International  
Chemistry Olympiad  
July 26, 2012  
United States  
of America

# Instructions

- 本試卷有 8 題，含週期表共 49 頁。
- 作答時間共 5 小時，聽到 **START** 才能開始作答。
- 只能用大會提供的筆和計算機。
- 所有的答案必須寫在規定的格子內，寫在其他地方均不予計分，考卷的背面可以當計算紙！
- 要在規定的格子內寫出計算式，只有列出計算式的正確答案才會得滿分。
- 作答完畢後，將考卷放回信封內，不要將信封封住。
- 聽到 **STOP** 時，立即停止作答。
- 未被告知前，不要離開你的位置。
- 可以索取一份英文試題，以釐清對題目的疑慮。

# Physical Constants, Formulas and Equations

Avogadro's constant,  $N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Boltzmann constant,  $k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

Universal gas constant,  $R = 8.3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Speed of light,  $c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Planck's constant,  $h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Mass of electron,  $m_e = 9.10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Standard pressure,  $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Atmospheric pressure,  $P_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr}$

Zero of the Celsius scale,  $273.15 \text{ K}$

1 nanometer ( $nm$ ) =  $10^{-9} \text{ m}$

1 picometer ( $pm$ ) =  $10^{-12} \text{ m}$

Equation of a circle,  $x^2 + y^2 = r^2$

Area of a circle,  $\pi r^2$

Perimeter of a circle,  $2\pi r$

Volume of a sphere,  $4\pi r^3/3$

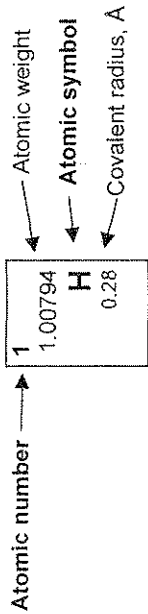
Area of a sphere,  $4\pi r^2$

繞射公式:  $\sin \theta = n\lambda/2d$

Name: \_\_\_\_\_

Code: TAI

|   |        |                               |        |        |                               |
|---|--------|-------------------------------|--------|--------|-------------------------------|
| 1 | 1      | 1.00794<br><b>H</b><br>0.28   | 2      | 2      | 4.00260<br><b>He</b><br>1.40  |
| 1 | 3      | 6.941<br><b>Li</b>            | 4      | 4      | 9.01218<br><b>Be</b>          |
| 2 | 11     | 22.9898<br><b>Na</b>          | 12     | 12     | 24.3050<br><b>Mg</b>          |
| 3 | 19     | 39.0983<br><b>K</b>           | 20     | 20     | 40.078<br><b>Ca</b>           |
| 4 | 37     | 85.4678<br><b>Rb</b>          | 38     | 38     | 87.62<br><b>Sr</b>            |
| 5 | 55     | 132.905<br><b>Cs</b>          | 56     | 56     | 137.327<br><b>Ba</b>          |
| 6 | 87     | (223.02)<br><b>Fr</b>         | 88     | 88     | (226.03)<br><b>Ra</b><br>2.25 |
| 7 | 89-103 | <b>Ac-Lr</b>                  | 104    | 104    | (261.11)<br><b>Rf</b>         |
|   | 58     | 140.115<br><b>Ce</b>          | 59     | 59     | 140.908<br><b>Pr</b>          |
|   | 90     | 232.038<br><b>Th</b>          | 91     | 91     | 231.036<br><b>Pa</b>          |
|   | 89     | (227.03)<br><b>Ac</b><br>1.88 | 92     | 92     | 238.029<br><b>U</b><br>1.38   |
|   | 57     | 138.906<br><b>La</b><br>1.87  | 60     | 60     | 144.24<br><b>Nd</b><br>1.81   |
|   | 89     | 231.036<br><b>Pa</b><br>1.56  | 93     | 93     | (237.05)<br><b>Np</b><br>1.55 |
|   | 58     | 140.115<br><b>Ce</b><br>1.83  | 61     | 61     | (144.91)<br><b>Pm</b>         |
|   | 90     | 232.038<br><b>Th</b><br>1.80  | 94     | 94     | (244.06)<br><b>Pu</b><br>1.59 |
|   | 59     | 140.908<br><b>Pr</b><br>1.82  | 62     | 62     | 150.36<br><b>Sm</b><br>1.80   |
|   | 91     | 231.036<br><b>Pa</b><br>1.56  | 95     | 95     | (243.06)<br><b>Am</b><br>1.73 |
|   | 60     | 144.24<br><b>Nd</b><br>1.81   | 63     | 63     | 151.965<br><b>Eu</b><br>2.04  |
|   | 92     | 238.029<br><b>U</b><br>1.38   | 64     | 64     | 157.25<br><b>Gd</b><br>1.79   |
|   | 61     | (144.91)<br><b>Pm</b>         | 65     | 65     | 158.925<br><b>Tb</b><br>1.76  |
|   | 93     | (237.05)<br><b>Np</b><br>1.55 | 66     | 66     | 162.50<br><b>Dy</b><br>1.75   |
|   | 62     | 150.36<br><b>Sm</b><br>1.80   | 67     | 67     | 164.930<br><b>Ho</b><br>1.74  |
|   | 94     | (244.06)<br><b>Pu</b><br>1.59 | 68     | 68     | 167.26<br><b>Er</b><br>1.73   |
|   | 63     | 151.965<br><b>Eu</b><br>2.04  | 69     | 69     | 168.934<br><b>Tm</b><br>1.72  |
|   | 95     | (243.06)<br><b>Am</b><br>1.73 | 70     | 70     | 173.04<br><b>Yb</b><br>1.94   |
|   | 64     | 157.25<br><b>Gd</b><br>1.79   | 71     | 71     | 174.04<br><b>Lu</b><br>1.72   |
|   | 96     | (247.07)<br><b>Cm</b><br>1.74 | 72     | 72     | (261.11)<br><b>Rf</b>         |
|   | 65     | 158.925<br><b>Tb</b><br>1.76  | 73     | 73     | 180.948<br><b>Ta</b><br>1.43  |
|   | 97     | (247.07)<br><b>Bk</b><br>1.72 | 74     | 74     | 183.84<br><b>W</b><br>1.37    |
|   | 66     | 162.50<br><b>Dy</b><br>1.75   | 75     | 75     | 186.207<br><b>Re</b><br>1.37  |
|   | 98     | (251.08)<br><b>Cf</b><br>1.99 | 76     | 76     | 190.23<br><b>Os</b><br>1.35   |
|   | 67     | 164.930<br><b>Ho</b><br>1.74  | 77     | 77     | 192.217<br><b>Ir</b><br>1.36  |
|   | 99     | (252.08)<br><b>Es</b><br>2.03 | 78     | 78     | 195.08<br><b>Pt</b><br>1.38   |
|   | 68     | 167.26<br><b>Er</b><br>1.73   | 79     | 79     | 196.967<br><b>Au</b><br>1.44  |
|   | 100    | (257.10)<br><b>Fm</b>         | 80     | 80     | 200.59<br><b>Hg</b><br>1.50   |
|   | 69     | 168.934<br><b>Tm</b><br>1.72  | 81     | 81     | 204.383<br><b>Tl</b><br>1.70  |
|   | 101    | (258.10)<br><b>Md</b>         | 82     | 82     | 207.2<br><b>Pb</b><br>1.76    |
|   | 70     | 173.04<br><b>Yb</b><br>1.94   | 83     | 83     | 208.980<br><b>Bi</b><br>1.55  |
|   | 102    | (259.1)<br><b>No</b>          | 84     | 84     | 208.980<br><b>Po</b><br>1.67  |
|   | 71     | 174.04<br><b>Lu</b><br>1.72   | 85     | 85     | (209.99)<br><b>At</b><br>2.20 |
|   | 103    | (260.1)<br><b>Lr</b>          | 86     | 86     | (222.02)<br><b>Rn</b>         |
|   | 72     | (261.11)<br><b>Rf</b>         | 87     | 87     | (223.02)<br><b>Fr</b>         |
|   | 73     | 180.948<br><b>Ta</b><br>1.43  | 88     | 88     | (226.03)<br><b>Ra</b><br>2.25 |
|   | 74     | 183.84<br><b>W</b><br>1.37    | 89-103 | 89-103 | <b>Ac-Lr</b>                  |
|   | 75     | 186.207<br><b>Re</b><br>1.37  | 104    | 104    | (261.11)<br><b>Rf</b>         |
|   | 76     | 190.23<br><b>Os</b><br>1.35   | 105    | 105    | (262.11)<br><b>Db</b>         |
|   | 77     | 192.217<br><b>Ir</b><br>1.36  | 106    | 106    | (263.12)<br><b>Sg</b>         |
|   | 78     | 195.08<br><b>Pt</b><br>1.38   | 107    | 107    | (262.12)<br><b>Bh</b>         |
|   | 79     | 196.967<br><b>Au</b><br>1.44  | 108    | 108    | (265)<br><b>Hs</b>            |
|   | 80     | 200.59<br><b>Hg</b><br>1.50   | 109    | 109    | (266)<br><b>Mt</b>            |
|   | 81     | 204.383<br><b>Tl</b><br>1.70  | 110    | 110    | (271)<br><b>Ds</b>            |
|   | 82     | 207.2<br><b>Pb</b><br>1.76    | 111    | 111    | (272)<br><b>Rg</b>            |
|   | 83     | 208.980<br><b>Bi</b><br>1.55  | 112    | 112    | (285)<br><b>Cn</b>            |
|   | 84     | 208.980<br><b>Po</b><br>1.67  | 113    | 113    | (284)<br><b>Uut</b>           |
|   | 85     | (209.99)<br><b>At</b><br>2.20 | 114    | 114    | (289)<br><b>Ff</b>            |
|   | 86     | (222.02)<br><b>Rn</b>         | 115    | 115    | (288)<br><b>Uup</b>           |
|   | 87     | (223.02)<br><b>Fr</b>         | 116    | 116    | (292)<br><b>Lv</b>            |
|   | 88     | (226.03)<br><b>Ra</b><br>2.25 | 117    | 117    | (294)<br><b>Uus</b>           |
|   | 89-103 | <b>Ac-Lr</b>                  | 118    | 118    | (294)<br><b>Uuo</b>           |

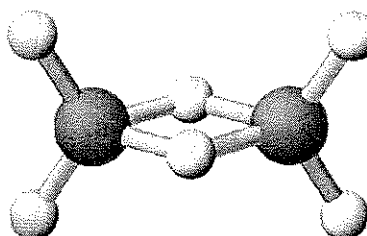
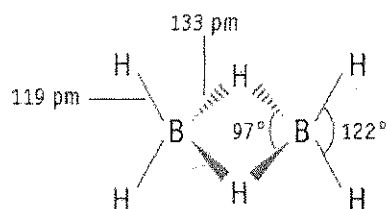


**PROBLEM 1****7.5% of the total**

|     |      |       |   |    |           |      |
|-----|------|-------|---|----|-----------|------|
| a-i | a-ii | a-iii | b | c  | Problem 1 |      |
| 4   | 2    | 2     | 2 | 10 | 20        | 7.5% |
|     |      |       |   |    |           |      |

**a. 硼氫化合物和其他硼化合物**

硼氫化合物之化學最早是由 Alfred Stock (1876-1946)發現的。約有 20 個中性的硼氫化合物具有  $B_xH_y$  的分子式。最簡單的硼氫化合物是  $B_2H_6$ ，硼乙烷。



i. 利用下面數據，推導出兩個此類硼氫化合物 A 和 B 的分子式。

| 物質 | 狀態 (25 °C, 1 bar) | 硼的重量百分比 | 分子量 (g/mol) |
|----|-------------------|---------|-------------|
| A  | 液態                | 83.1    | 65.1        |
| B  | 固態                | 88.5    | 122.2       |

A = \_\_\_\_\_

B = \_\_\_\_\_

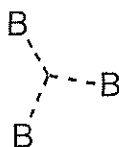
Name:

Code: TAI

ii. Lipscome 在 1976 年得到諾貝爾化學獎，為了表彰他對硼氫化合物結構上的研究，讓我們更了解化學鍵。Lipscome 發現在硼氫化合物中，每個硼會有一個正常的兩個電子( $2e^-$ )的化學鍵和至少一個氫鍵結。除此之外，還會有好幾種不同類型的鍵結模式，他發明一種方式來描述硼氫化合物的結構，即  $styx$  數字。

其中  $s$  = 分子中 B-H-B 橋鍵鍵結的數目

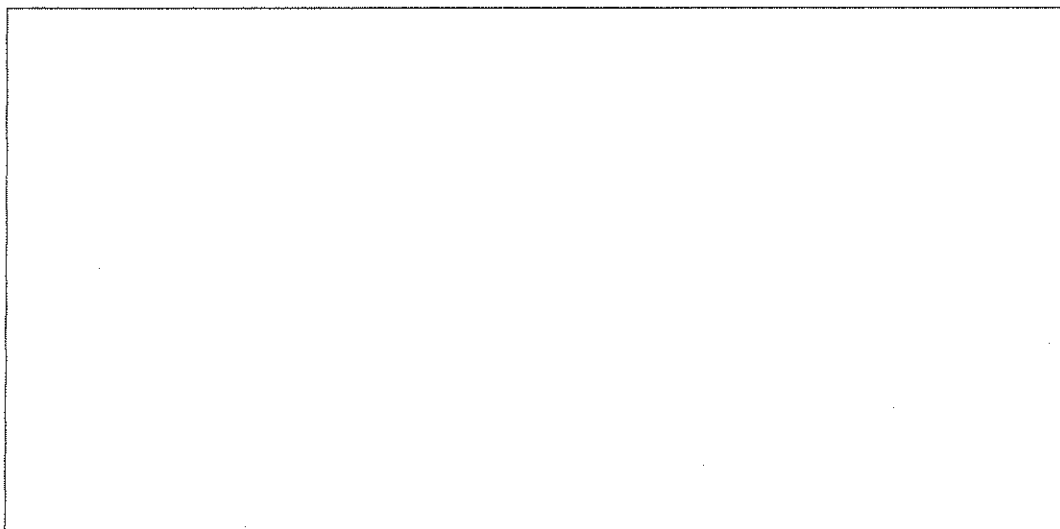
$t$  = 分子中 B-B-B 三中心鍵的數目



$y$  = 分子中 B-B 二中心鍵的數目

$x$  = 分子中  $BH_2$  鍵結的數目

$B_2H_6$  的  $styx$  數字為 2002。現有一 4 硼化物， $B_4H_{10}$ ，其  $styx$  數字為 4012，畫出一個可能的結構。

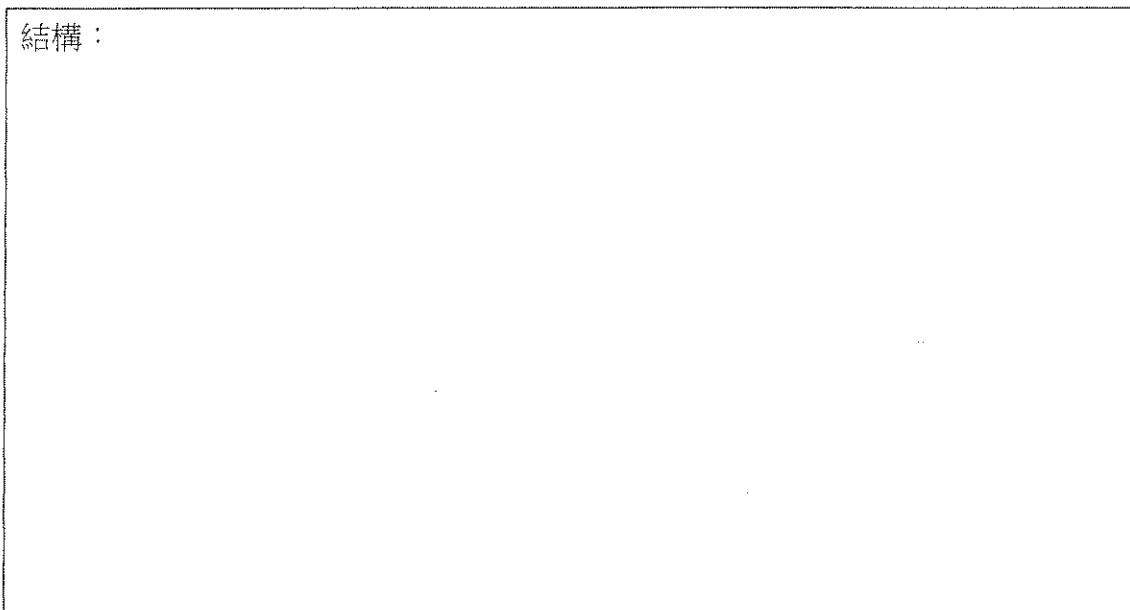


Name:

Code: TAI

iii. 某個有趣的硼化物，它的組成有硼、碳、氯、和氧 ( $B_4CCl_6O$ )。光譜測量顯示此化合物有兩種類型的硼，四面體結構和平面三角形結構，其比例為 1 : 3。光譜亦顯示此化合物有一個 CO 三鍵。若此化合物的分子式為  $B_4CCl_6O$ ，畫出一個可能的結構。

結構：



Name:

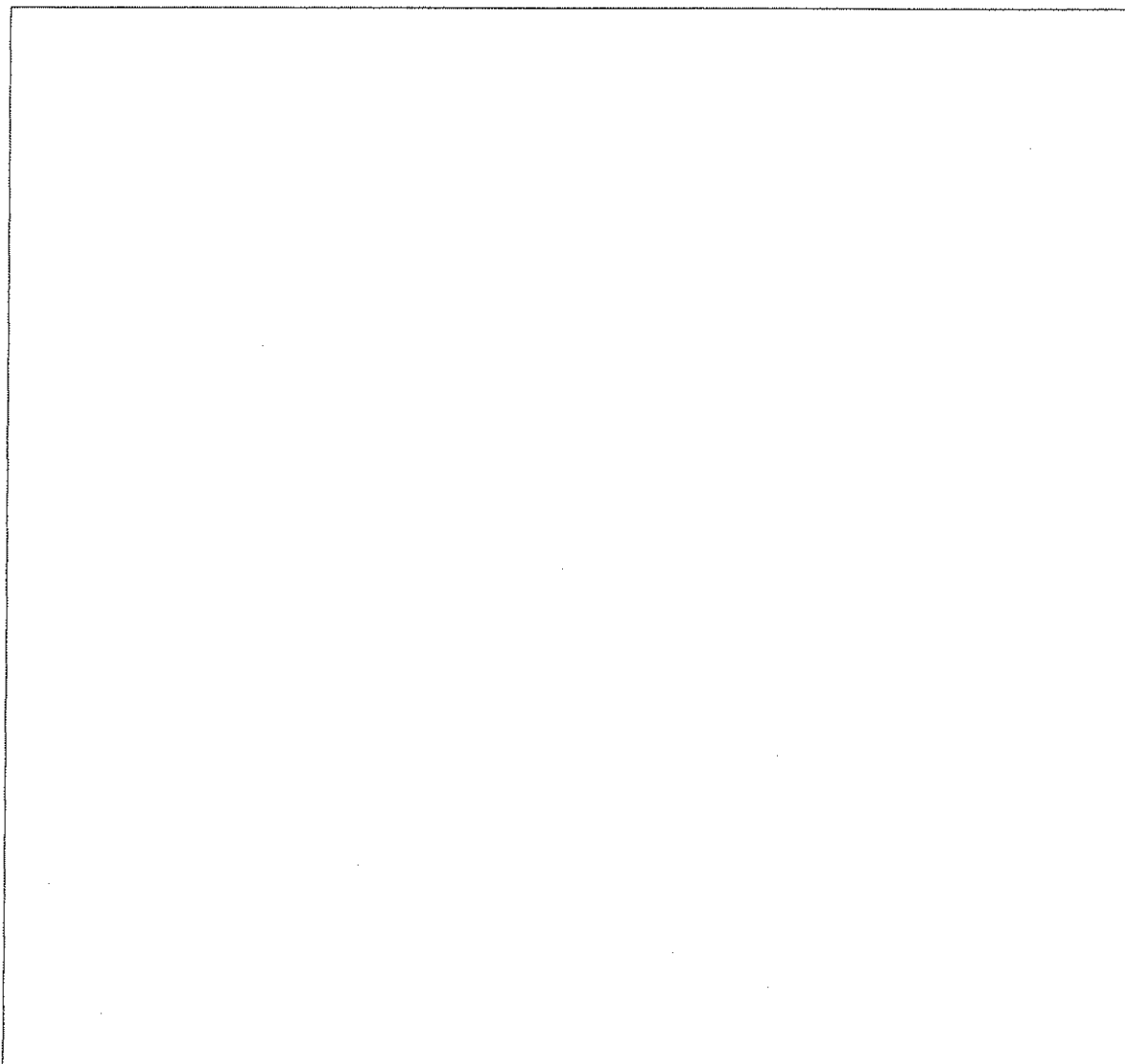
Code: TAI

b. 硼化物的熱化學反應

由下列數據估算在  $B_2Cl_4(g)$  中 B-B 單鍵的解離能為多少？

| 化學鍵   | 解離能 (kJ/mol) |
|-------|--------------|
| B-Cl  | 443          |
| Cl-Cl | 242          |

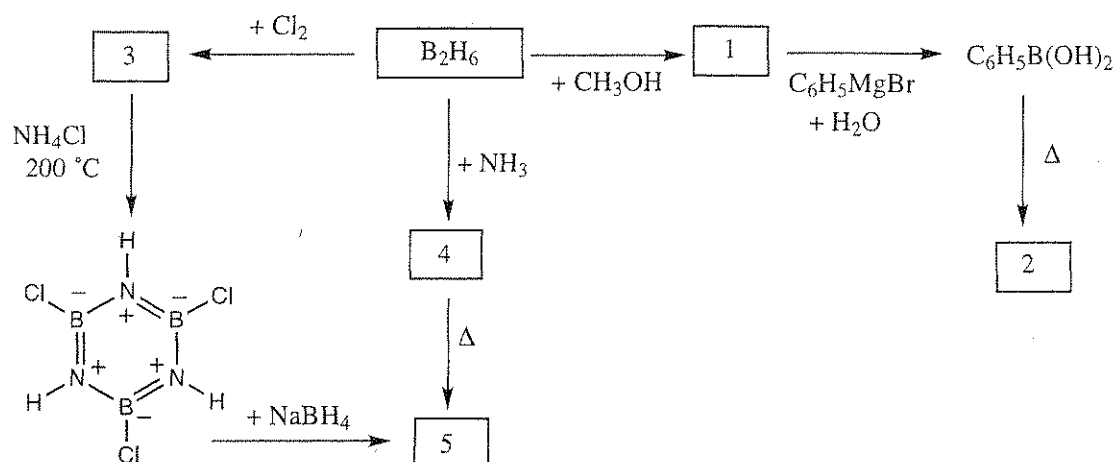
| 化合物          | 生成熱 $\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol) |
|--------------|---------------------------------|
| $BCl_3(g)$   | -403                            |
| $B_2Cl_4(g)$ | -489                            |





## c. 硼乙烷的化學反應

下列反應圖中，所有編號的化合物都是含硼的化合物，畫出它們的分子結構在後面的表中。



注意：

- 化合物 5 的沸點是  $55^\circ C$ 。
- 所有反應都採用過量試劑。
- 將  $0.312\text{ g}$  的化合物 2 溶於  $25.0\text{ g}$  的苯(benzene)中，其凝固點下降  $0.205^\circ C$ ，苯的凝固點下降常數為  $5.12^\circ C/m$ 。

Name:

Code: TAI

| 編號 | 分子結構 |
|----|------|
| 1  |      |
| 2  |      |
| 3  |      |
| 4  |      |
| 5  |      |

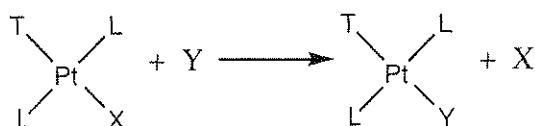
## PROBLEM 2

7.8% of the total

| a-i | a-ii | b-i | b-ii | c | Problem 2 | 7.8% |
|-----|------|-----|------|---|-----------|------|
| 4   | 4    | 6   | 1    | 5 | 20        |      |
|     |      |     |      |   |           |      |

Pt(II) 化合物、異構物、以及反式效應 (*Trans Effect*)

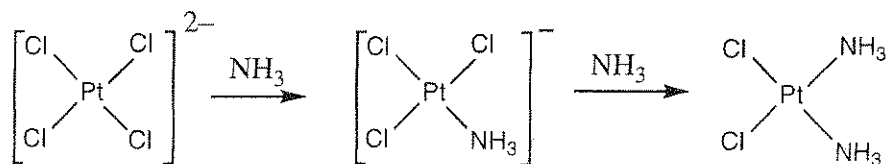
白金和其他第 10 族元素容易形成平面四邊形化合物，他們的反應機構都被研究的很徹底。例如他們的取代反應，其產物的立體結構會和反應物一樣。



另一已知的是，由 Y 取代 X 的反應速率是和 X 對面(反式 trans) 的配位基 T 有關。這就是所謂的反式效應 (trans effect)。若 T 是下列序列中的分子或離子，取代反應由左到右愈來愈慢。



要製備順式或反式的  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  全靠反式效應。例如合成抗癌的順式  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ，俗稱順鉑，則是由  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  和氨反應而來。反應式含中間產物如下：

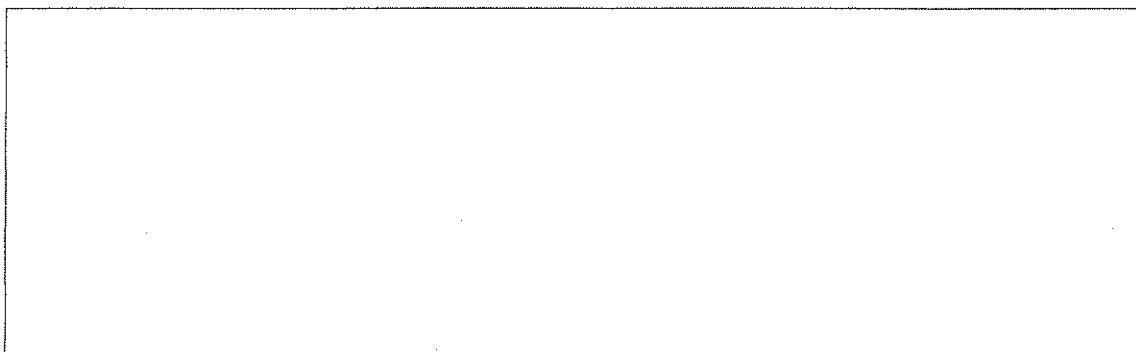


Name: \_\_\_\_\_

Code: TAI

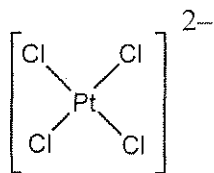
a.

- i. 畫出所有平面四邊形化合物  $\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}$ ，(其中  $\text{py}$  = pyridine,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) 的立體異構物。

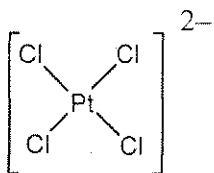


- ii. 寫出在水溶液中，由  $\text{PtCl}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_3$ 、和  $\text{NO}_2^-$  製備順式和反式  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^-$  的反應式，需含中間產物。此反應之產物由反式效應 (trans effect) 控制。

順式 *cis*-isomer:



反式 *trans*-isomer:



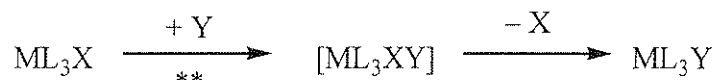
## b. 平面四邊形化合物取代反應之動力學研究

在平面四邊形化合物中，由 Y 取代 X 的反應



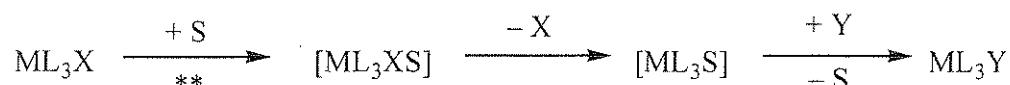
可以有兩種方式進行：

- 直接取代：要取代之配位基 Y，直接接到中心金屬上，形成 5 配位的錯合物，再快速的去掉配位基 X，就得到產物  $\text{ML}_3\text{Y}$ 。



\*\* = 速率決定步驟，速率常數 =  $k_Y$

- 溶劑輔佐之取代：一個溶劑分子 S 先接到中心金屬上形成  $\text{ML}_3\text{XS}$ ，此時去掉 X 形成  $\text{ML}_3\text{S}$ ，Y 再快速的置換 S 而得到  $\text{ML}_3\text{Y}$ 。



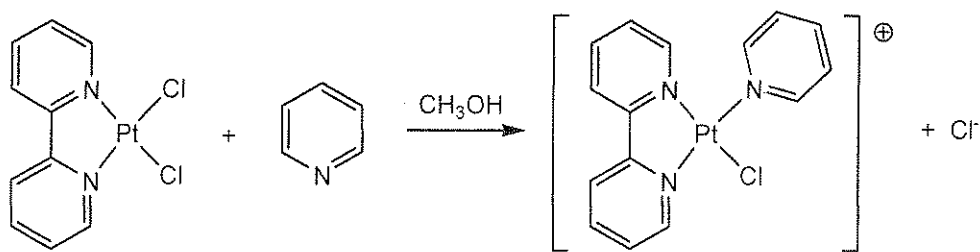
\*\* = 速率決定步驟，速率常數 =  $k_S$

取代反應的全反應速率定律式為

$$\text{Rate} = k_S[\text{ML}_3\text{X}] + k_Y[\text{Y}][\text{ML}_3\text{X}]$$

當  $[\text{Y}] \gg [\text{ML}_3\text{X}]$  時， $\text{Rate} = k_{\text{obs}}[\text{ML}_3\text{X}]$ 。

其中  $k_S$  和  $k_Y$  的數值和反應物以及溶劑有關。一個在 Pt(II) 錯合物  $\text{ML}_2\text{X}_2$  中的例子，是用 py ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) 取代 Cl<sup>-</sup>，( $\text{ML}_2\text{X}_2$  的反應方式和上面的  $\text{ML}_3\text{X}$  一樣)：



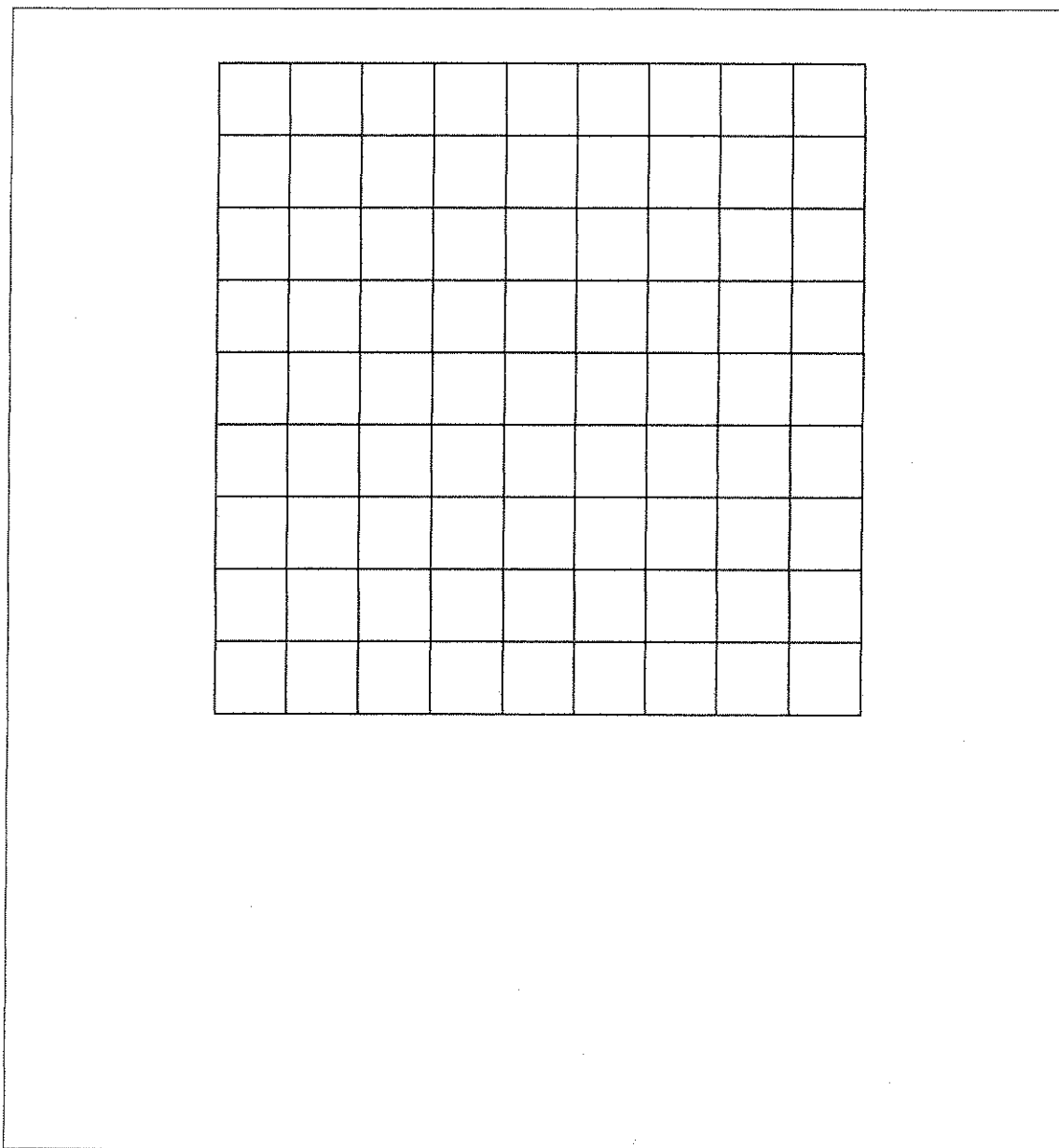
在 25 °C、甲醇中的反應數據如下表，反應條件為  $[\text{pyridine}] \gg [\text{Pt(II)}]$ 。

Name: .

Code: TAI .

| [py] (mol/L) | $k_{\text{obs}}$ ( $\text{s}^{-1}$ ) |
|--------------|--------------------------------------|
| 0.122        | $7.20 \times 10^{-4}$                |
| 0.061        | $3.45 \times 10^{-4}$                |
| 0.030        | $1.75 \times 10^{-4}$                |

- i. 計算  $k_s$  和  $k_V$  的數值，要有單位。  
若有需要，可使用下面方格區作圖。





Name:

Code: TAI

鉑(Pt)的質量

金(Au)的質量



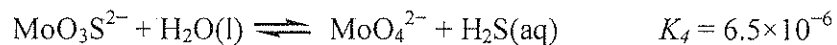
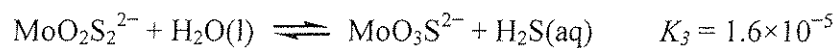
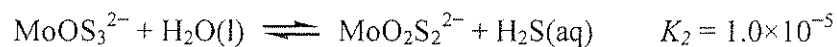
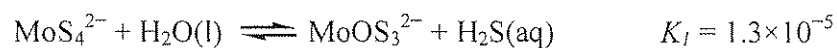
## PROBLEM 3

7.5 % of the Total

| a | b  | c-i | c-ii | Problem 3 |      |
|---|----|-----|------|-----------|------|
| 4 | 12 | 6   | 12   | 34        | 7.5% |
|   |    |     |      |           |      |

硫鉬酸根(thiomolybdate)離子可由鉬酸根離子( $\text{MoO}_4^{2-}$ )之氧原子置換為硫原子而得。在自然界中，硫鉬酸根離子存在於黑海之深海中，在該處，硫酸根離子會經由生物還原而產生  $\text{H}_2\text{S}$ 。鉬酸根離子與硫鉬酸根離子之轉換會導致溶在海水中之鉬快速流失至海底之沉積層，因而造成維持生命所需之微量元素鉬的缺乏。

下面之可逆反應控制稀薄水溶液中鉬酸根離子和硫鉬酸根離子的相對濃度。



- a. 在含有  $1 \times 10^{-7} \text{ M MoO}_4^{2-}$  和  $1 \times 10^{-6} \text{ M H}_2\text{S}(\text{aq})$  之平衡水溶液中，求  $\text{MoS}_4^{2-}$  之濃度。

Name:

Code: TAI

含有  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ 、 $\text{MoOS}_3^{2-}$  和  $\text{MoS}_4^{2-}$  的溶液具有可見光區之吸收峰，位於 395 nm 和 468 nm。其他離子和  $\text{H}_2\text{S}$  在可見光範圍幾乎沒有吸收。下表為這三種離子在這些波長的莫耳吸光度( $\epsilon$ )。

|                               | $\epsilon$ at 468 nm<br>$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ | $\epsilon$ at 395 nm<br>$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ |
|-------------------------------|--|--|
| $\text{MoS}_4^{2-}$           | 11870  | 120  |
| $\text{MoOS}_3^{2-}$          | 0  | 9030   |
| $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ | 0  | 3230   |

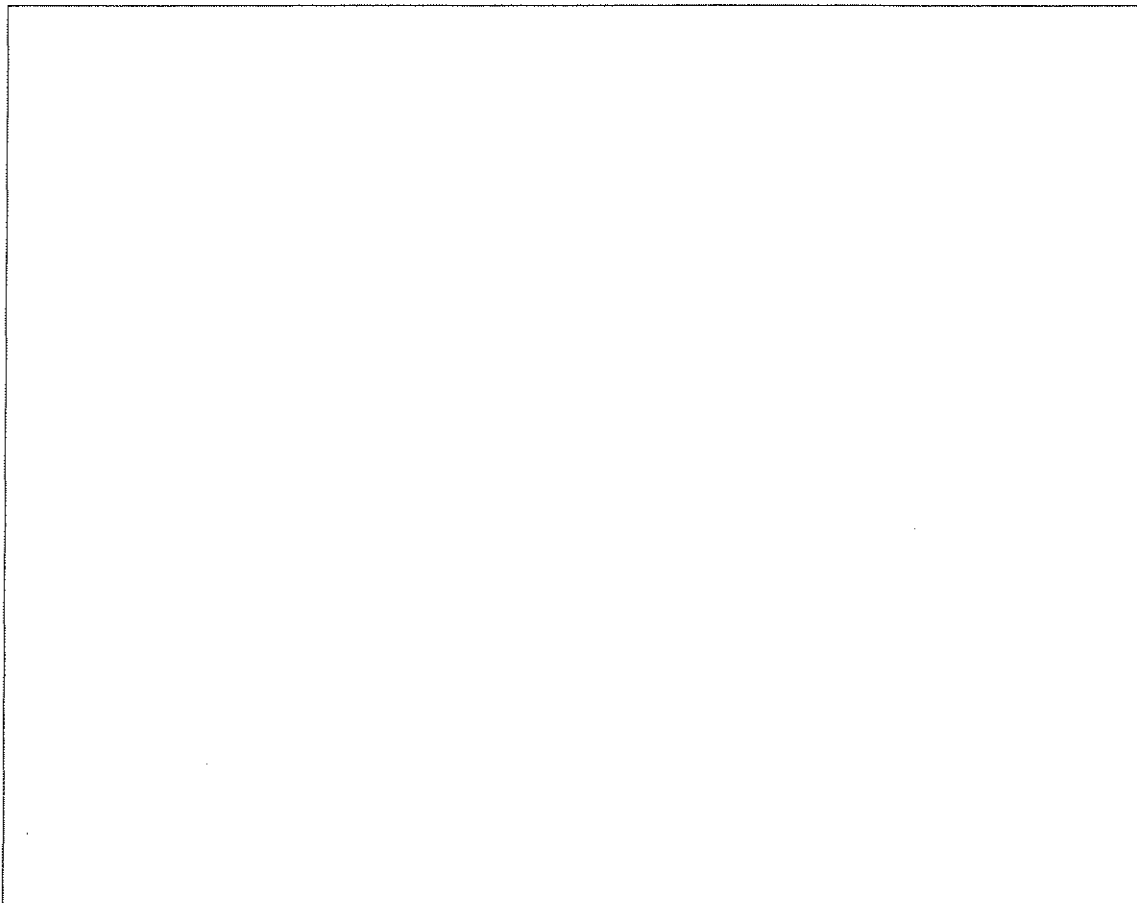
- b. 某未平衡水溶液含有  $\text{MoS}_4^{2-}$ 、 $\text{MoOS}_3^{2-}$  和  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ ，但不含其他含鉬物質。含鉬化合物之總濃度為  $6 \times 10^{-6} \text{ M}$ 。使用 10.0 cm 之樣品槽時，此溶液在 468 nm 之吸光度為 0.365，而在 395 nm 之吸光度為 0.213。求此三個含鉬物種的濃度。

$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ : \_\_\_\_\_  
 $\text{MoOS}_3^{2-}$ : \_\_\_\_\_  
 $\text{MoS}_4^{2-}$ : \_\_\_\_\_

Name:

Code: TAI

- c. 考慮初濃度為  $2.0 \times 10^{-7} \text{ M}$  之  $\text{MoS}_4^{2-}$  在密閉系統中之水解。產生之  $\text{H}_2\text{S}$  會逐漸累積直到達成平衡為止。計算  $\text{H}_2\text{S}$  之最後平衡濃度及所有五種含鉬離子(即  $\text{MoO}_4^{2-}$ 、 $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ 、 $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ 、 $\text{MoOS}_3^{2-}$  和  $\text{MoS}_4^{2-}$ ) 的濃度。可忽略  $\text{H}_2\text{S}$  解離為  $\text{HS}^-$  之平衡。
- i. 寫出解題所需之 6 個獨立方程式。



Name: \_\_\_\_\_

Code: TAI

ii. 計算此六個物種的濃度，必要時可採用合理的近似(approximations)，答案需有 2 位有效數字！

|                                     |                            |                                   |
|-------------------------------------|----------------------------|-----------------------------------|
| $\text{H}_2\text{S}$ _____          | $\text{MoO}_4^{2-}$ _____  | $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ _____ |
| $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ _____ | $\text{MoOS}_3^{2-}$ _____ | $\text{MoS}_4^{2-}$ _____         |

## PROBLEM 4

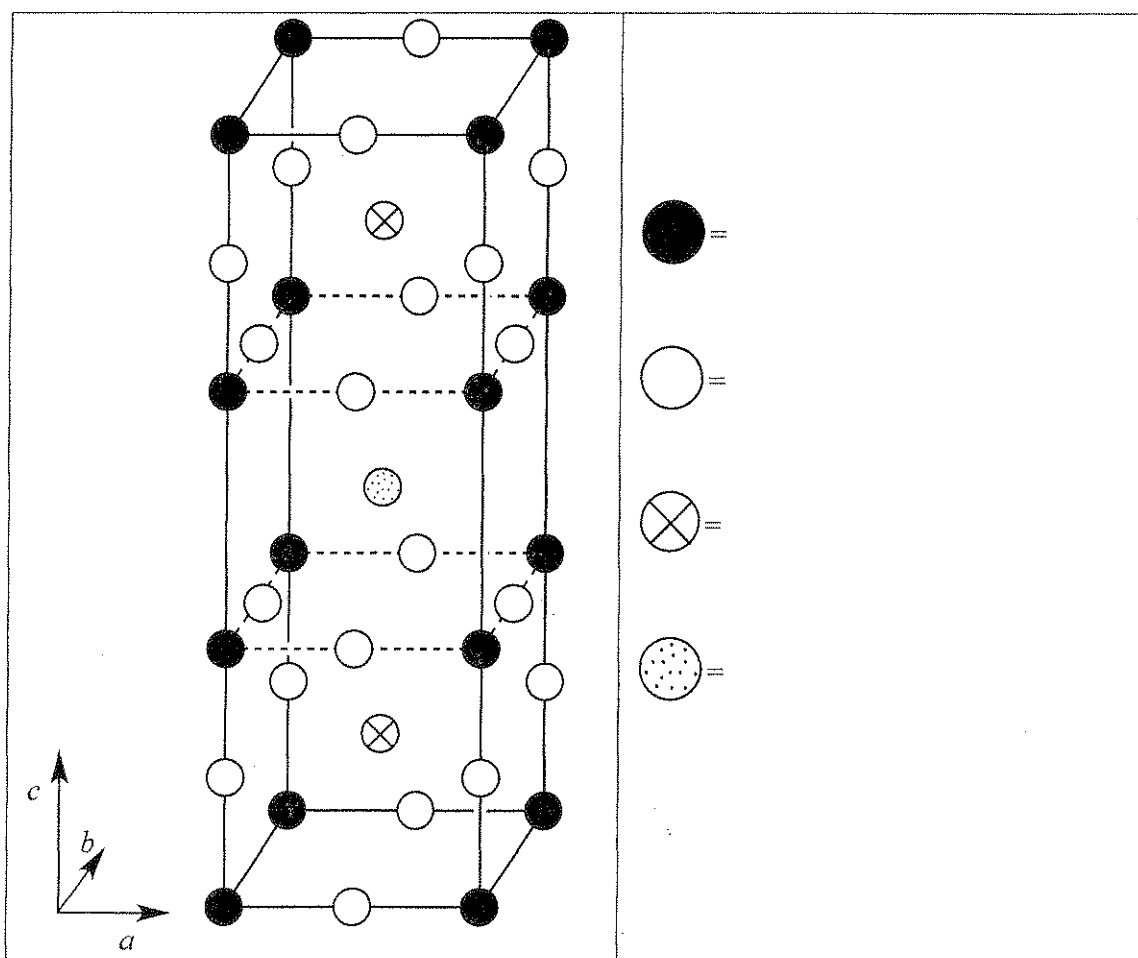
7.8% of the Total

| a  | b  | c  | d-i | d-ii | d-iii | d-iv | e-i | e-ii | Problem 4 |      |
|----|----|----|-----|------|-------|------|-----|------|-----------|------|
| 12 | 14 | 10 | 4   | 2    | 2     | 4    | 4   | 8    | 60        | 7.8% |
|    |    |    |     |      |       |      |     |      |           |      |

在 1980 年代，一類全新的陶瓷材料被發現在 90 K 即具有超導性質。一個此類材料含鈾(Y)、鋇(Ba)、銅(Cu)、氧(O)，被稱為“YBCO”。它的正常組成是

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ，但真正組成常常是  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 < \delta < 0.5$ )。

a. 一個理想 YBCO 晶體的單位晶格畫在下方，指出結構中各個圓圈代表何種元素。



真實的結構是正交多邊系( $a \neq b \neq c$ )，但是可以視為是四邊形體，其中  $a \approx b \approx (c/3)$ 。

- b. 某 YBCO 樣品其  $\delta = 0.25$ ，用 X-ray 繞射鑑定，X-ray 是用 Cu K $\alpha$  射線 ( $\lambda = 154.2$  pm)。觀測到最低角度的繞射峰是在  $2\theta = 7.450^\circ$ 。假設  $a = b = (c/3)$ ，計算 a 和 c 值。

$a =$

$c =$

- c. 估算此 YBCO ( $\delta = 0.25$ ) 樣品的密度，用  $\text{g cm}^{-3}$  為單位。若你 (b) 小題中沒有算出答案，此處用  $a = 500$  pm,  $c = 1500$  pm 代替。

密度 =

d. 當 YBCO 樣品溶於 1.0 M 的 HCl 溶液中，可看到氣泡產生(經 GC 鑑定後知其為  $O_2$ )。將這樣品沸騰 10 分鐘，確定無氣體溶於溶液中。此溶液和過量的 KI 溶液反應，形成黃棕色。最終溶液可用硫代硫酸根溶液滴定，而達當量點。若 YBCO 樣品在氫氣下直接溶入含 1.0 M 的 KI 和 HCl 溶液。溶液也會形成黃棕色，但不會看到氣泡產生。

i. 寫出將固體  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  溶於 HCl 溶液，並產生氧氣反應的平衡淨離子反應式。

ii. 寫出 i. 中反應後溶液(去掉  $O_2$  後)和過量的 KI 在酸性溶液中的反應之平衡的淨離子反應式。

Name: \_\_\_\_\_

Code: **TA**

iii. 寫出 ii. 中反應後溶液再和硫代硫酸根( $S_2O_3^{2-}$ )滴定之平衡的淨離子反應式。

iv. 寫出在氬氣下將固體  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  溶於含過量 KI 的 HCl 溶液中反應，平衡的淨離子反應式。



Name:

Code: TAI

e. 兩份相同的 YBCO 樣品，不知其  $\delta$  值。將第一份樣品溶於 5 mL，1.0 M 的 HCl 溶液中，可看到  $O_2$  產生，沸騰 10 分鐘趕完氣體後，在氫氣下冷卻，再加入 10 mL，0.7 M 的 KI 溶液。最終溶液用硫代硫酸根溶液滴定，共用  $1.542 \times 10^{-4}$  mol 的硫代硫酸根才能達當量點。將第二份 YBCO 樣品在氫氣下直接溶入 7 mL 含 1.0 M 的 KI 和 0.7 M 的 HCl 的溶液。滴定此溶液需要  $1.696 \times 10^{-4}$  mol 的硫代硫酸根才能達當量點。

i. 計算每份 YBCO 樣品中，Cu 的莫耳數。

ii. 計算 YBCO 樣品中， $\delta$  的數值。

$\delta =$

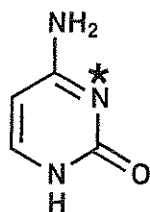
## PROBLEM 5

7.0% of the Total

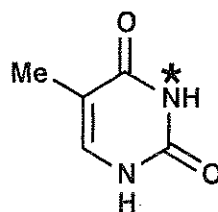
|     |      |   |   |    |   |   |           |      |
|-----|------|---|---|----|---|---|-----------|------|
| a-i | a-ii | b | c | d  | e | f | Problem 5 |      |
| 2   | 4    | 4 | 2 | 12 | 6 | 4 | 34        | 7.0% |
|     |      |   |   |    |   |   |           |      |

去氧核糖核酸(DNA)是生命中主要的分子之一。本題將思考 DNA 分子結構可能被修飾的方法，包括自然發生與人為設計的方法。

- a. 考慮嘧啶鹼基中的胞嘧啶(C)和胸腺嘧啶(T)，鹼基中被標記為 N-3 的氮原子(標示為\*)為一種鹼且在單股 DNA 進行烷基化時，屬於常見的親核位置，但另一個氮原子則無此性質。
- i. 圈選出哪一個鹼基(C 或 T) 中的 N-3 原子具較明顯的親核性質。



C



T

(i)

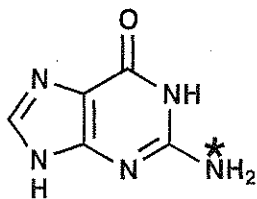
C

T

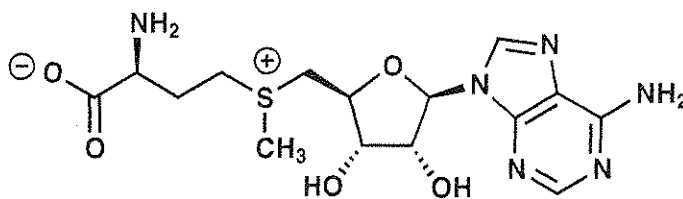
- ii. 畫出上述 i. 題中，你所選擇的分子的兩個共振結構，清楚地標示所有非零的形式電荷(formal charge)的位置以支持你的答案。

(ii)

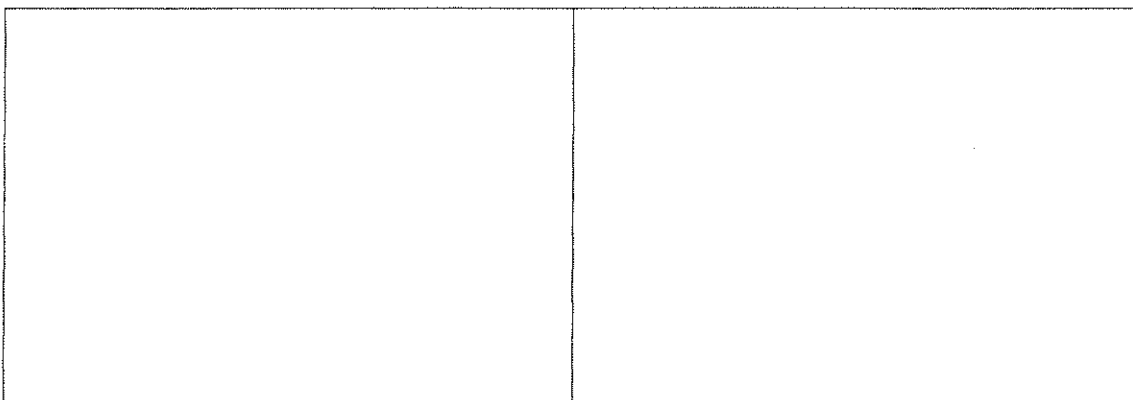
- b. 在自然界中，一種常見的 DNA 修飾是用 S-adenosyl methionine (SAM) 對鳥糞嘌呤中標示成\*的氮原子位置進行甲基化。畫出鳥糞嘌呤和 SAM 反應後，所產生的兩個產物的結構。



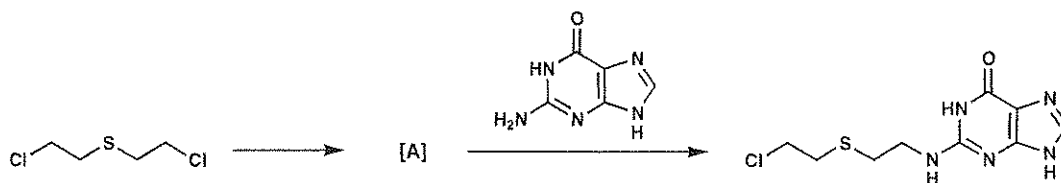
G



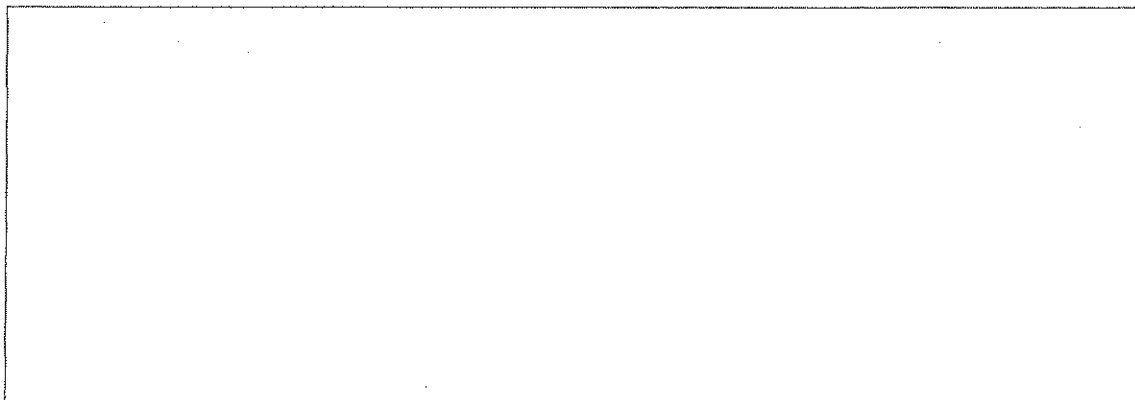
SAM



- c. 芥子氣是一種最早被人為製備出來且應用在對 DNA 進行烷基化的試劑之一。



- 如上圖反應式所標示，芥子氣首先進行分子內反應而形成中間體 A，之後中間體 A 再直接將 DNA 進行烷基化而生成一個核酸產物。畫出中間體 A 的結構。

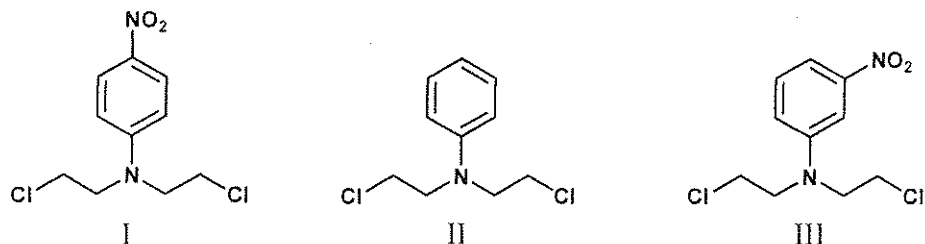


Name:

Code: TAI

- d. 氮芥子氣的反應途徑類似 c 題中的硫芥子氣的反應途徑，而氮芥子氣的活性可藉由修飾氮原子中的第三取代基來決定。氮芥子氣的活性和氮芥子氣中的氮原子的親核性能力成正比。從下列各組合不同種類的氮芥子氣的組合中，分別選出每一組中反應性最強與反應性最弱的氮芥子氣。

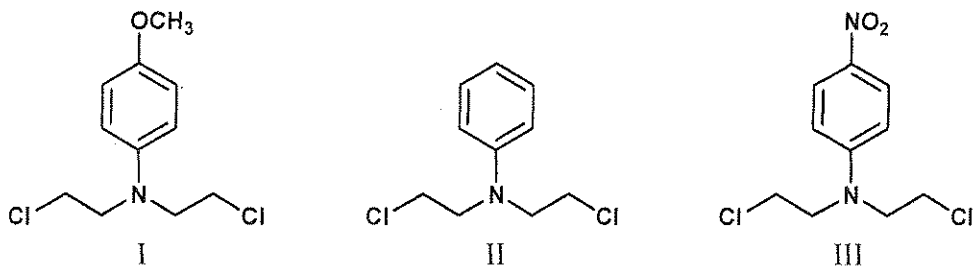
i.



**MOST REACTIVE:**

**LEAST REACTIVE:**

ii.



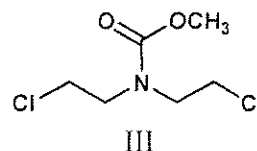
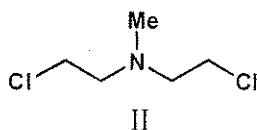
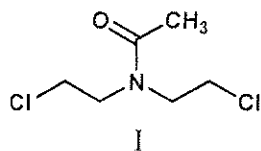
**MOST REACTIVE:**

**LEAST REACTIVE:**

Name:

Code: TAI

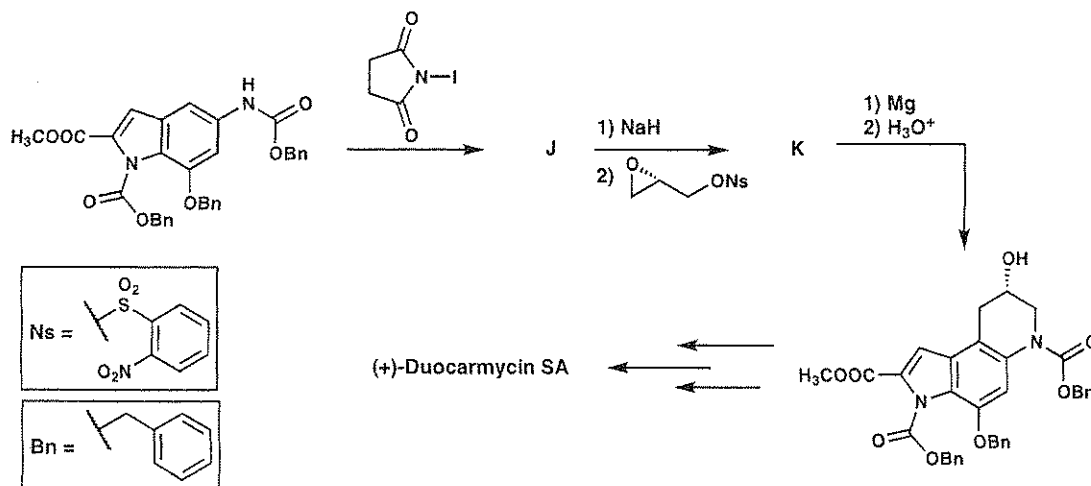
iii.



**MOST REACTIVE:**

**LEAST REACTIVE:**

- e. 自然界中某類的化合物可被應用來擔任將 DNA 進行烷基化的角色。如此一來，因為它們具有抗腫瘤的活性，所以具有成為癌症化療藥品的潛力。其中一類就是 duocarmycins。下圖是利用一個不對稱的全合成策略來製備此天然產物的步驟。畫出此過程中可被分離出來的化合物 J 和 K 的結構。

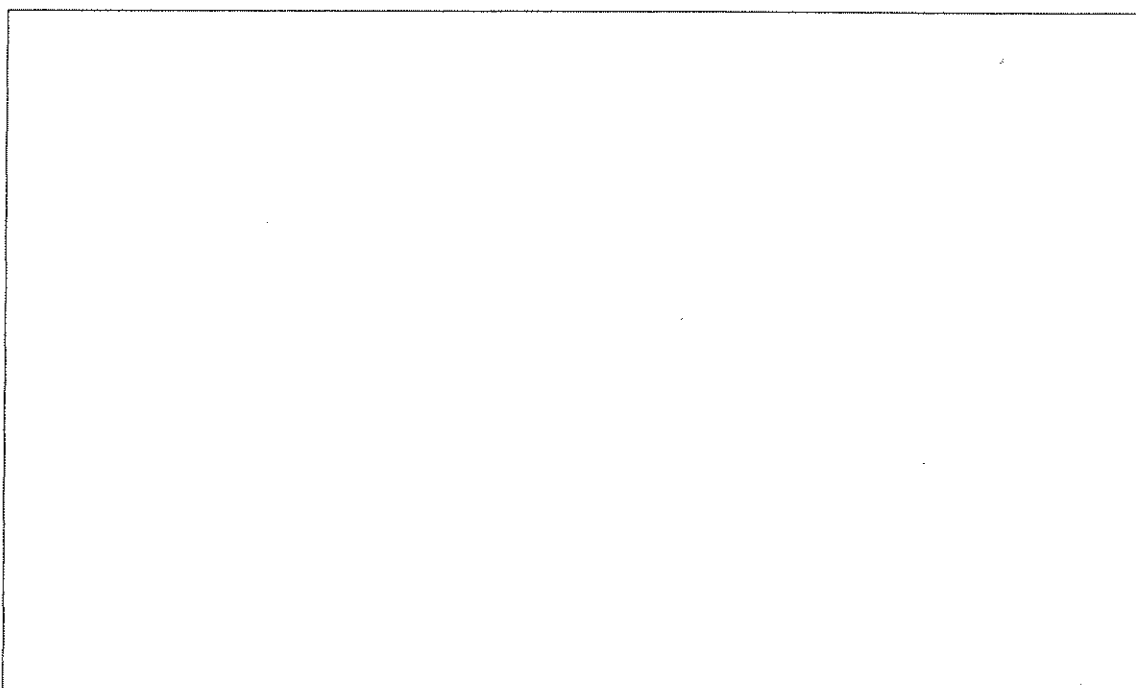
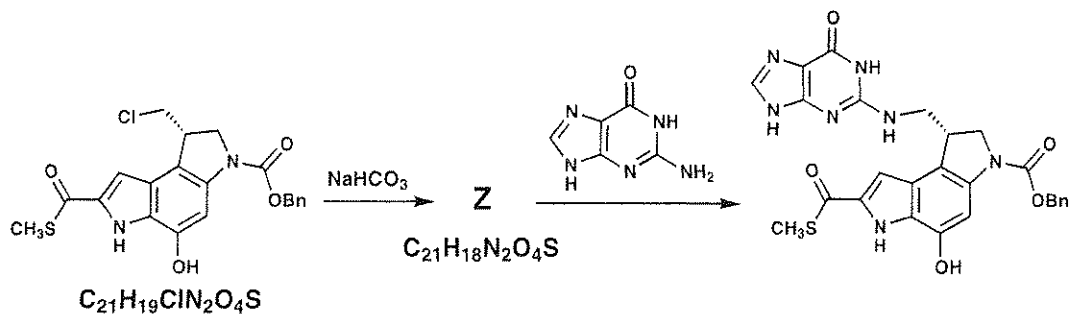


|                 |                 |
|-----------------|-----------------|
| <p><b>J</b></p> | <p><b>K</b></p> |
|-----------------|-----------------|

Name:

Code: TAI

- f. 相關的小分子已被製備出來並應用於有關 duocarmycins 的研究。其中一個例子就是如下圖所顯示的硫酯類的化合物。畫出中間產物 Z 的結構。

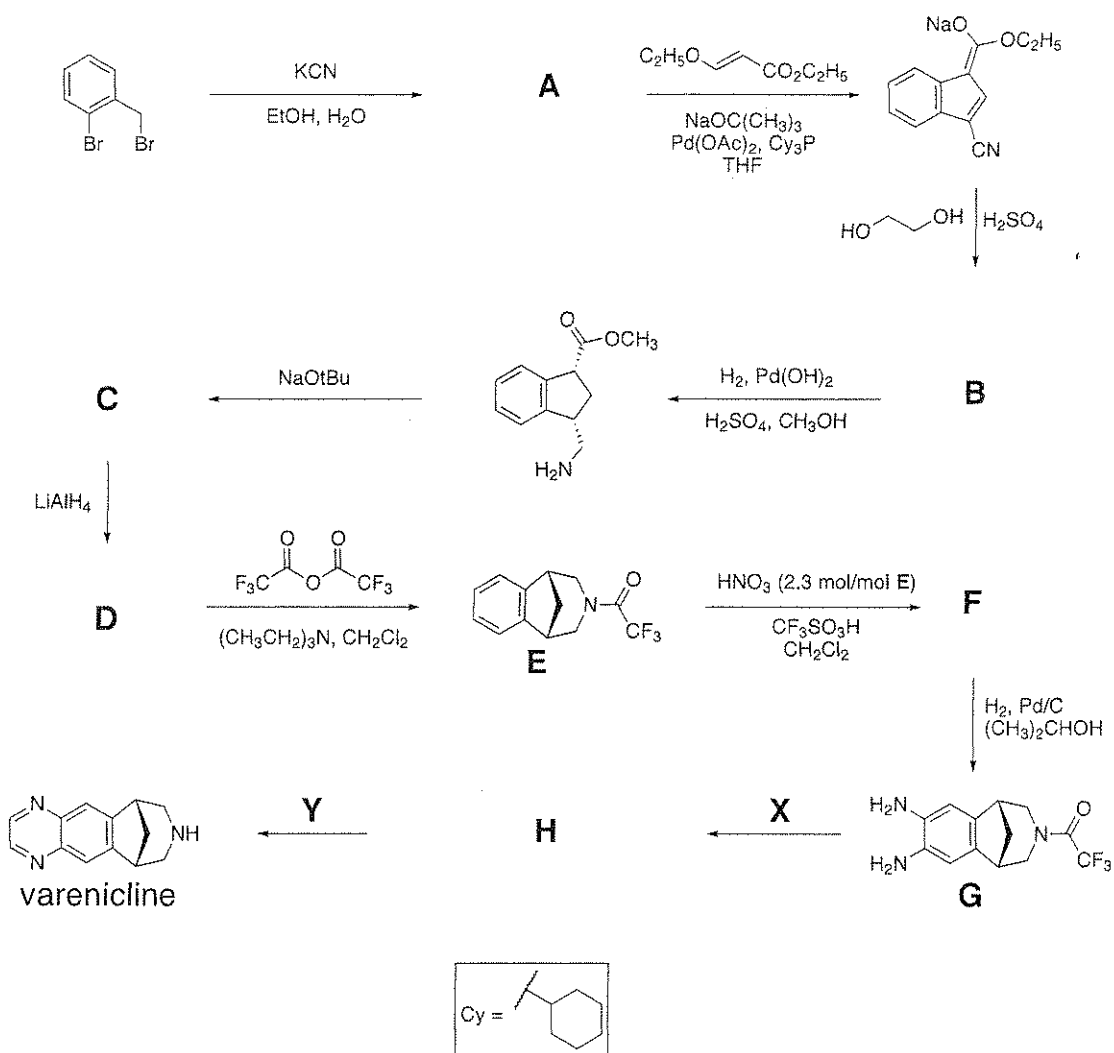


## PROBLEM 6

6.6% of the Total

| a | b | c | d | Problem 6 |      |
|---|---|---|---|-----------|------|
| 2 | 4 | 6 | 8 | 20        | 6.6% |
|   |   |   |   |           |      |

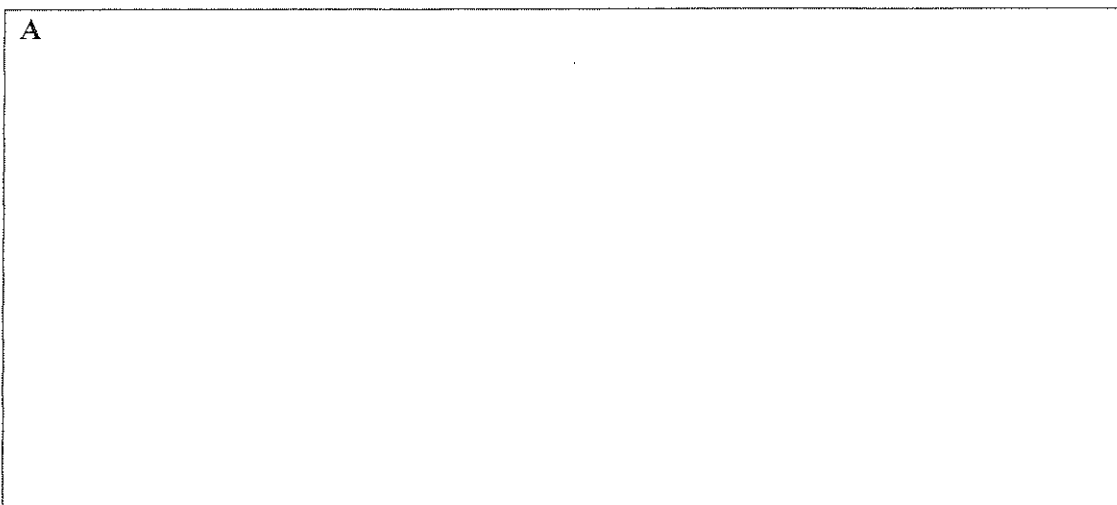
Varenicline 已被發展為治療煙癮的口服劑。它可經由以下的合成路徑而製得。反應過程中的化合物 A-H 皆不帶電荷且可被分離出來。



Name:

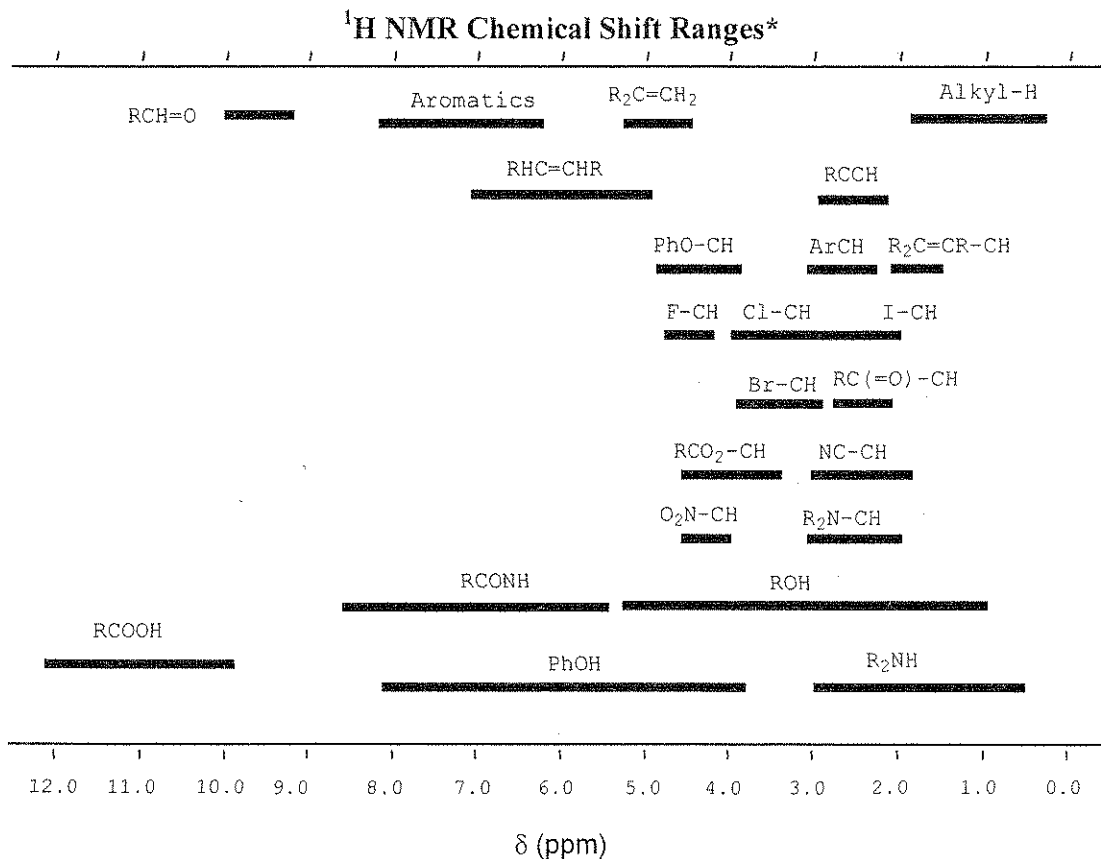
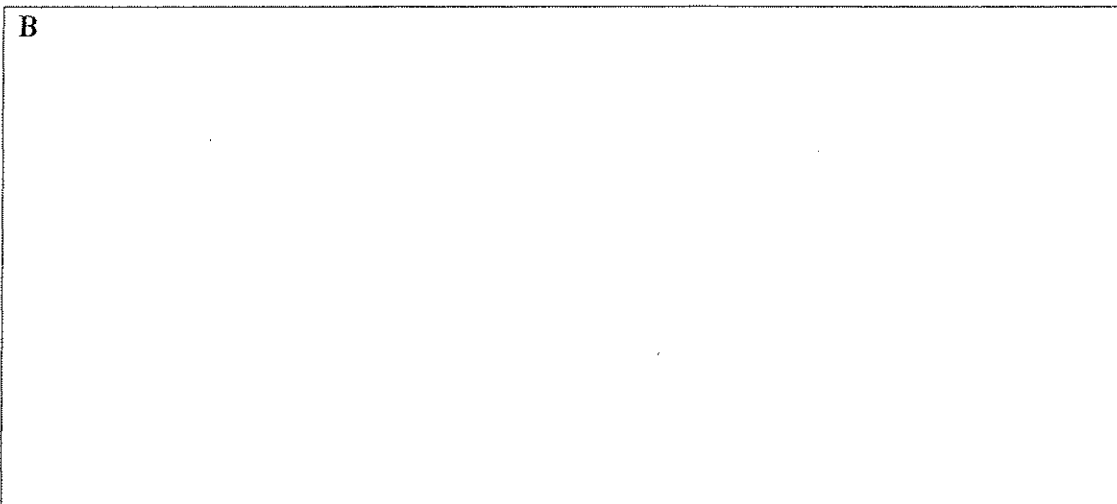
Code: TAI

a. 寫出化合物 A 的結構。





- b. 根據下面 NMR 的化學位移、分裂形式及積分等資料 (singlet 代表單峰；double 代表雙峰；multiplet 代表多峰；triplet 代表三峰且 1H 代表積分為一個氫)，畫出化合物 B 的結構。 $\delta$  7.75 (singlet, 1H), 7.74 (doublet, 1H,  $J = 7.9$  Hz), 7.50 (doublet, 1H,  $J = 7.1$  Hz), 7.22 (multiplet, 2 nonequivalent H), 4.97 (triplet, 2H,  $J = 7.8$  Hz), 4.85 (triplet, 2H,  $J = 7.8$  Hz)



Name:

Code: TAI

c. 畫出化合物 C、D 及 F 的結構。

|          |          |
|----------|----------|
| <b>C</b> | <b>D</b> |
| <b>F</b> |          |

d. 寫出可將化合物 G 轉換為 Varenicilne 的試劑 X 和 Y；畫出中間產物 H 的結構。

|          |          |
|----------|----------|
| <b>X</b> | <b>Y</b> |
| <b>H</b> |          |

## PROBLEM 7

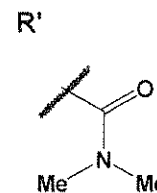
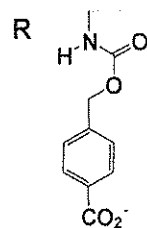
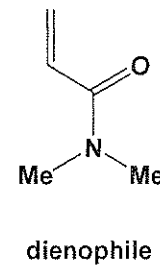
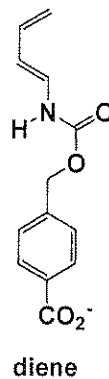
7.5 % of the Total

| a | b  | c | d | e | f | Problem 6 |      |
|---|----|---|---|---|---|-----------|------|
| 9 | 15 | 8 | 6 | 8 | 6 | 52        | 7.5% |
|   |    |   |   |   |   |           |      |

化學家已設計出一種人工合成的酵素，可用來同時結合如下圖所顯示的兩種試劑 (雙烯(diene)及親雙烯 (dienophile))，此外它亦可催化上述兩種試劑進行 Diels-Alder 反應。

- a. 假設不使用任何酵素催化時，右邊的二種分子進行 Diels-Alder 反應時可能會產生 8 種異構物。

- i. 在下列格子中，畫出二個屬於位置異構物 (regioisomers) 的產物，同時用實線(—)及虛線(.....)的方式來標示每一個化合物的立體化學。其中 R 及 R' 代表分子中的部分結構，而且反應前後此部分並不會有所改變。



|  |  |
|--|--|
|  |  |
|--|--|

Name:

Code: TAI

- ii. 在下列格子中，畫出二個互相屬於鏡像異構物(enantiomers)的產物，同時用實線(—)及虛線(.....)的方式來標示每一個化合物的立體化學。如上述 i 中所敘述，其中 R 及 R' 代表分子中的部分結構，而且反應前後此部分並不會有所改變。

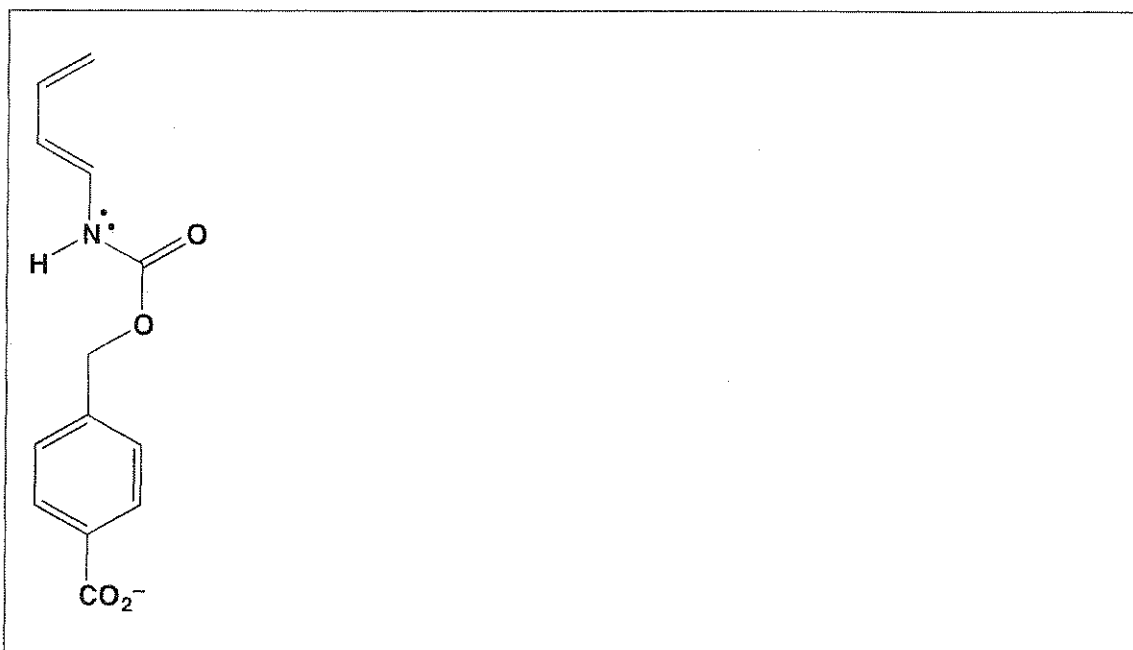
|  |  |
|--|--|
|  |  |
|--|--|

- iii. 在下列格子中，畫出二個屬於非鏡像異構物(diastereomers)的產物，同時用實線(—)及虛線(.....)的方式來標示每一個化合物的立體化學。如上述 i 中所敘述，其中 R 及 R' 代表分子中的部分結構，而且反應前後此部分並不會有所改變。

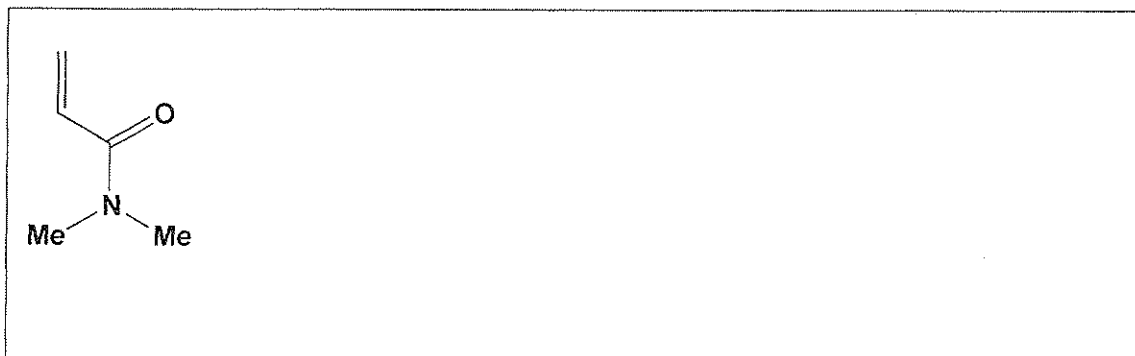
|  |  |
|--|--|
|  |  |
|--|--|

b. Diels-Alder 反應時的速率(rate)及其位置選擇性(regioselectivity)和兩種分子間的電子互補性(electronic complementarity)有著密切關係。以下的 diene 分子和 dienophile 分子的結構如 part a 所標示：

i. 用圈選的方式圈出在反應過程中，diene 分子中的某一個碳，經由共振後，本身的電子密度會增加而且這個碳可被用來當作推電子基。畫出此分子的共振結構，同時清楚地標示所有非零的形式電荷(formal charge)的位置以支持你的答案。



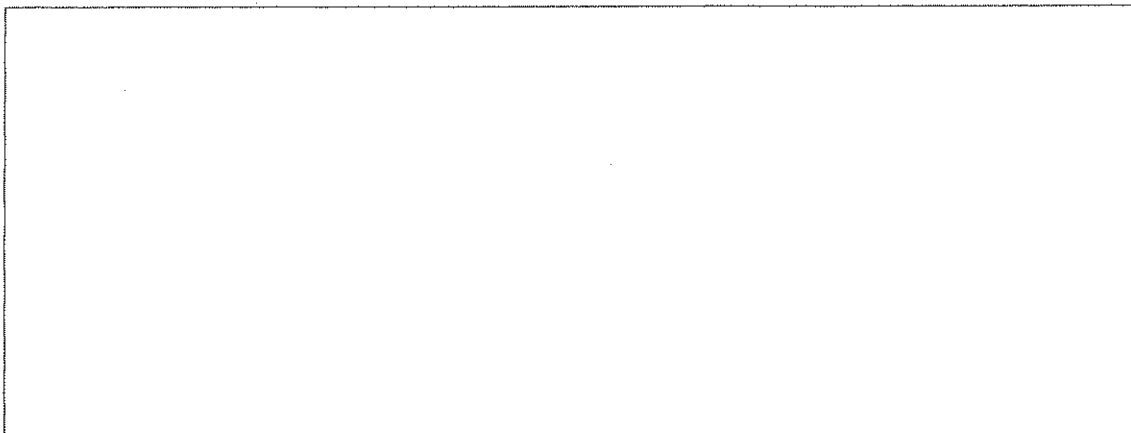
ii. 用圈選的方式圈出在反應過程中，dienophile 分子中的某一個碳，經由共振後，本身的電子密度會減少而且這個碳可用來接受電子。畫出此分子的共振結構，同時清楚地標示所有非零的形式電荷(formal charge)的位置以支持你的答案。



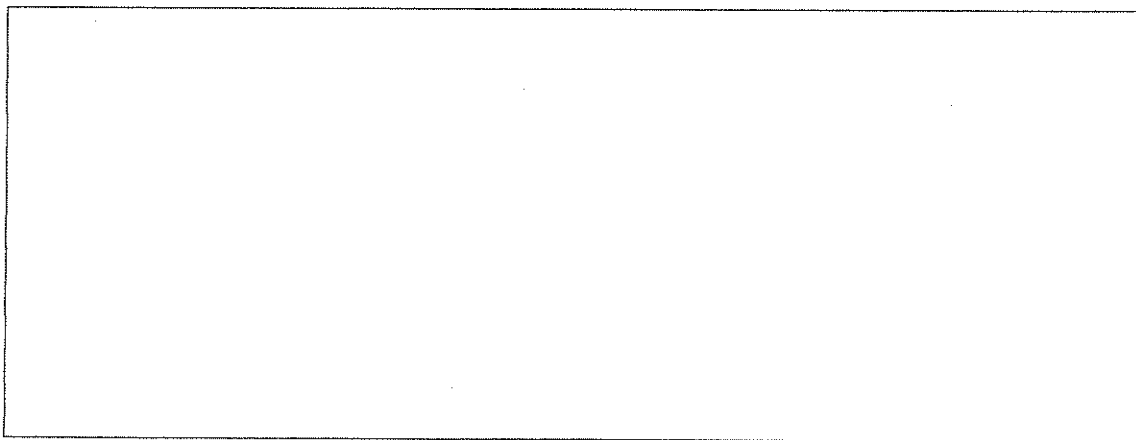
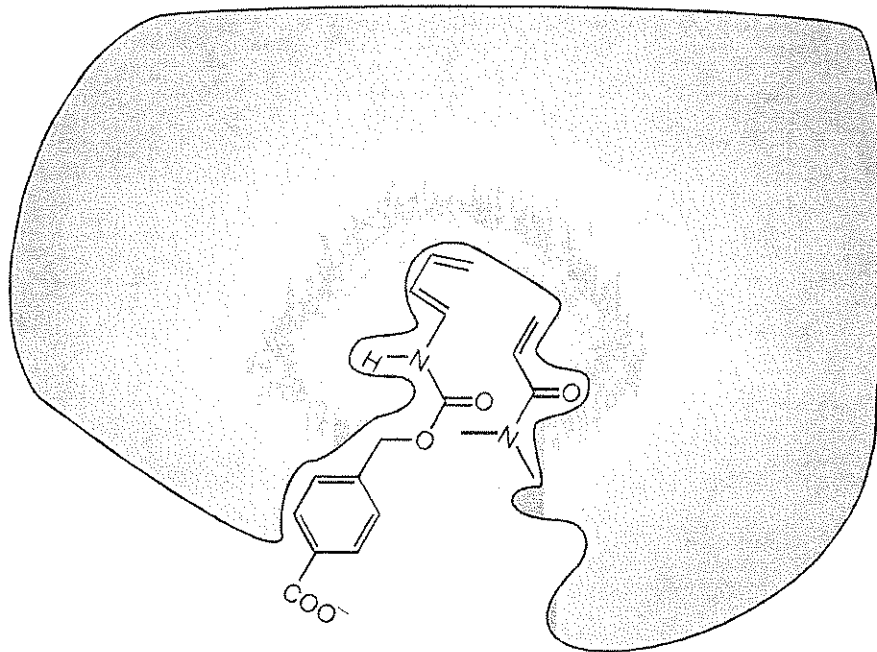
Name:

Code: TAI

iii. 根據上述 i. 及 ii. 中，你所描述的特性，畫出此 diene 分子和 dienophile 分子在未被催化的條件下進行 Diels-Alder 反應時的主產物。你不一定要準確地畫出產物的立體化學。



- c. 下圖是 Diels-Alder 的反應物或起始物緊附在一個人工合成酵素的活化部位的圖形，此時屬於尚未進入過渡狀態或未形成產物的狀況。其中右邊的 dienophile 分子是在剖面的下方，而左邊的 diene 分子則是在剖面的上方，此時，兩個分子緊附在酵素上的活性位置如下圖所顯示。如問題 a 中所敘述可用 R 及 R' 代表部分結構，在下列格子中畫出此酵素-催化的反應產物並清楚地標明其立體化學。



Name:

Code: TA!

d. 下列是有關人工或天然酵素的敘述，請圈選出下列 i.~iii. 的敘述是屬於正確(True) 或不正確(False)。

i. 在反應過程中，酵素和屬於過渡狀態的結合較反應物或產物強。

True      False

ii. 酵素可改變反應的平衡常數，並對形成產物的方向較有利。

True      False

iii. 和沒有酵素催化的反應相比較時，有酵素催化的反應會增加反應過程中的熵 (entropy)。

True      False

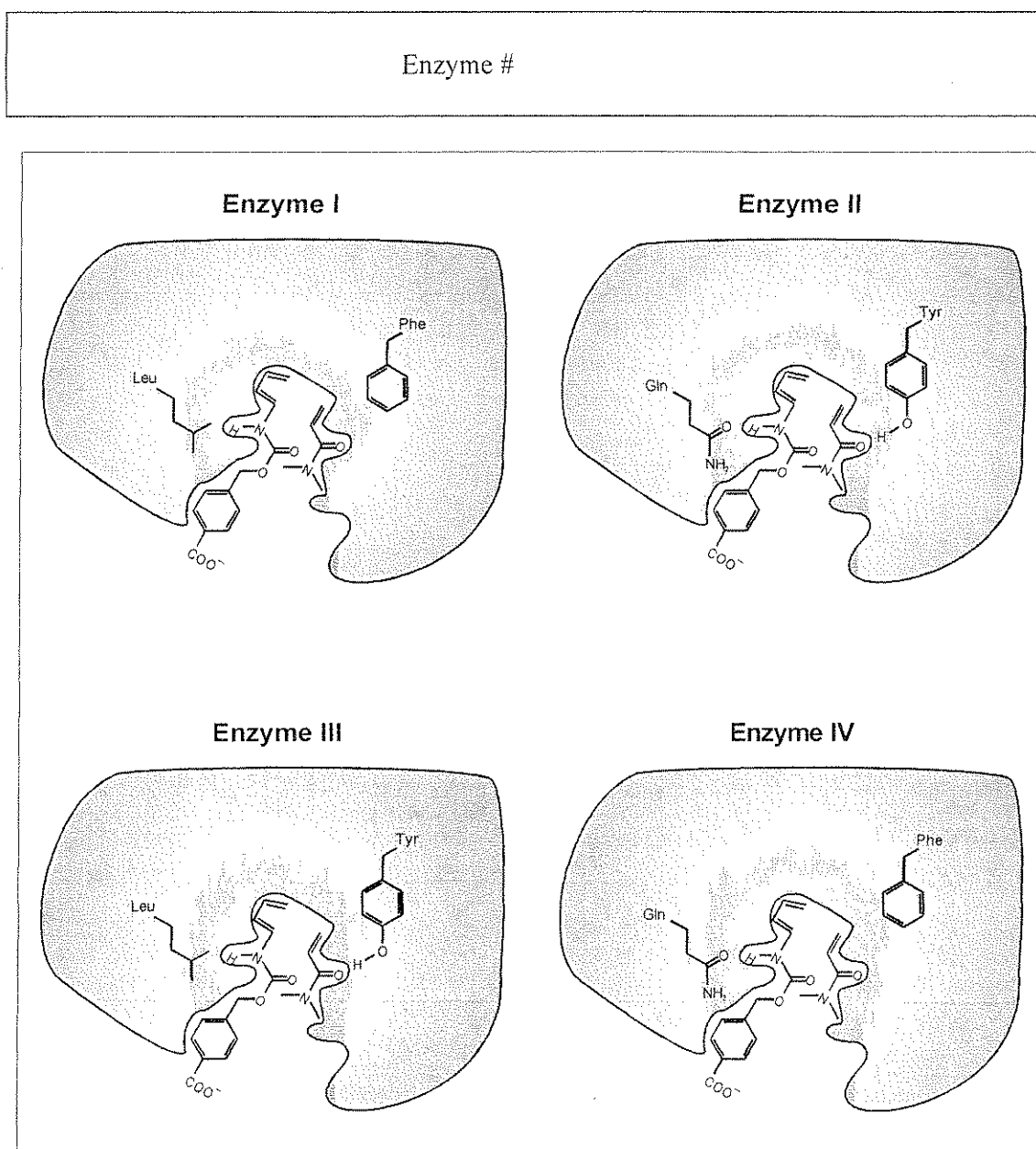


Name:

Code: TAI

- e. 如下圖所顯示的四種酵素 I、II、III 及 IV 是屬於修飾過且具有不同活化位置的人工酵素。每種酵素內均含有二種不同片段的胺基酸。假設酵素的官能基是位於可和起始物片段緊密作用的位置，並可形成反應過渡狀態。

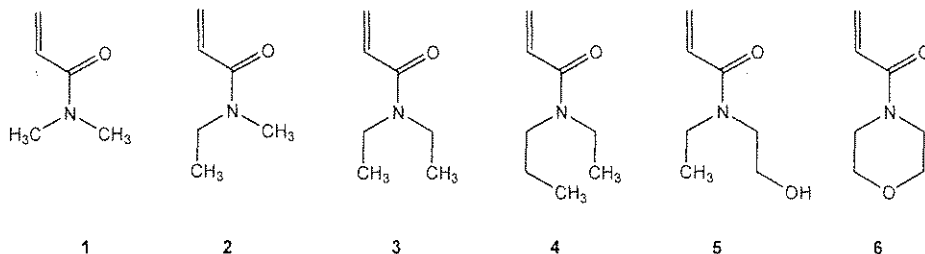
和沒有酵素催化的反應相比較時，四種酵素中的哪一種酵素可以明顯地催化 Diels-Alder 反應的進行？



Name:

Code: TAI

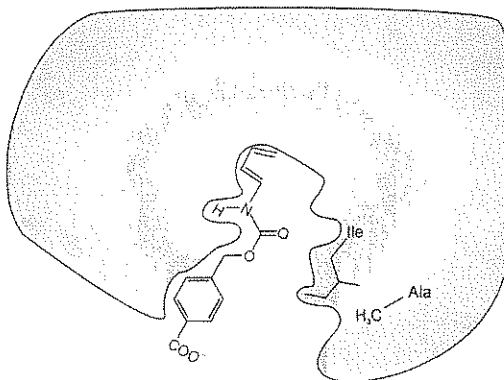
f. 下列 1~6 六種不同的 dienophile 可被用來測試人工合成的酵素 V 和 VI 的專一性。



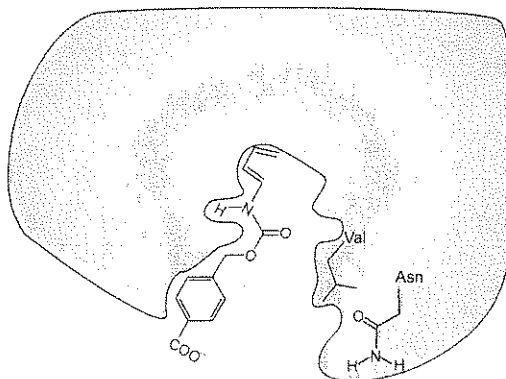
Dienophile #1 和下圖中的人工酵素 V 反應時，速率最快。然而，上圖中另一個不同的 dienophile 卻可和人工合成酵素 VI 反應時，有最快的速率，請問是哪一個 dienophile 符合此敘述？

Dienophile #

Enzyme V



Enzyme VI

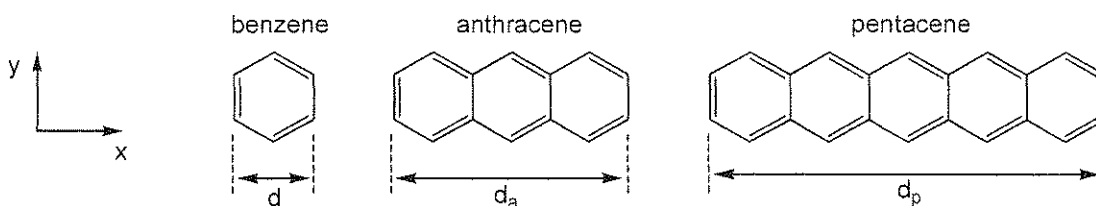


## PROBLEM 8

8.3% of the Total

| a | b-i | b-ii | b-iii | b-iv | b-v | c-i | c-ii | c-iii | Problem 8 |      |
|---|-----|------|-------|------|-----|-----|------|-------|-----------|------|
| 2 | 3   | 4    | 6     | 4    | 2   | 5   | 8    | 2     | 36        | 8.3% |
|   |     |      |       |      |     |     |      |       |           |      |

多環芳香烴 (PAHs) 為空氣污染物、有機發光二極體的成分和星際介質的成分。本題將探討線性 PAHs，即只有一個苯環的寬度，但長度可以改變。代表性的例子為苯、蒽 (anthracene) 和 pentacene，其結構如下圖所示。這些化合物的物理和化學性質與其  $\pi$  電子雲在整個分子範圍之未定域化程度有關。



- a. 苯環的長度  $d = 240$  pm。利用此苯環長度估計 anthracene 和 pentacene 沿水平方向 ( $x$  軸) 的長度  $d_a$  和  $d_p$ 。

For anthracene,  $d_a =$

For pentacene,  $d_p =$

- b. 假設苯環之  $\pi$  電子可視為侷限於正方形內，根據此模型，PAHs 之共軛  $\pi$  電子則可視為在  $x$ - $y$  平面之二維長方形盒子內的自由粒子。

在二維盒子中之電子，其在  $x$ - 和  $y$ - 軸的量子化能階可表示為

$$E = \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right) \frac{h^2}{8m_e}$$

式中  $n_x$  和  $n_y$  為量子數，其值為  $1 \sim \infty$  之整數， $h$  為蒲朗克常數， $m_e$  為電子質量， $L_x$  和  $L_y$  為盒子的大小。

本題將 PAHs 之  $\pi$  電子視為二維盒子中之粒子，且量子數  $n_x$  和  $n_y$  為獨立的。

- i. 在本小題中，假設苯為正方形，其  $x$  和  $y$  之邊長均為  $d$ 。寫出線性 PAHs 之量子化電子能階之一般式，式中應包含量子數  $n_x$  和  $n_y$ ，長度  $d$ ，所含的苯環數  $w$  和上述之基本常數  $h$  和  $m_e$ 。

- ii. 下面之 pentacene 能階圖定性描述所有填滿電子及最低未填電子之能階及量子數  $n_x$  和  $n_y$ 。具有相反自旋之電子分別以向上及向下之箭頭表示，能階則用  $(n_x; n_y)$  代表。

Pentacene:

— (3; 2)  
 $\uparrow\downarrow$  (9; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (2; 2)  
 $\uparrow\downarrow$  (1; 2)  
 $\uparrow\downarrow$  (8; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (7; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (6; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (5; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (4; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (3; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (2; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (1; 1)

Anthracene 之能階圖顯示如下。注意：有些能階也許具有相同的能量。將正確的向上箭頭“↑”和向下箭頭“↓”之  $\pi$  電子數目填入下圖中。另外，括號內之空格是你需要填入的量子數  $n_x, n_y$ 。將所有填滿電子及最低未填電子能階對應之量子數  $n_x, n_y$  填入空格中。

Anthracene:

\_( ; )

\_( ; )    \_( ; )

\_( ; )

\_( ; )

\_( ; )

\_( ; )

\_( ; )

\_( ; )

\_( ; )

- iii. 建立苯之能階圖並將電子填入相關能階中。能階圖須包含最低未填電子能階。在圖中之各能階中填入對應之量子數  $n_x, n_y$ 。不要認為此處用的正方形盒中粒子模型的能階與其它模型的能階相同。

Name:

Code: TAI

iv. PAHs 的反應性通常與最高填有  $\pi$  電子之能階與最低未填電子之能階間的能隙 (energy gap)  $\Delta E$  成反比。計算 benzene、anthracene 和 pentacene 之最高填有電子和最低未填電子能階間的能隙  $\Delta E$  (以焦耳 J 為單位)。利用你在 ii. 和 iii. 小題 anthracene 和 benzene 的結果來計算 (若你未能算出 ii. 和 iii. 小題的答案，則用 (2, 2) 作為這二個分子的最高填有電子能階，並以 (3, 2) 作為這二個分子的最低未填電子能階來計算)。

$\Delta E$  for benzene:

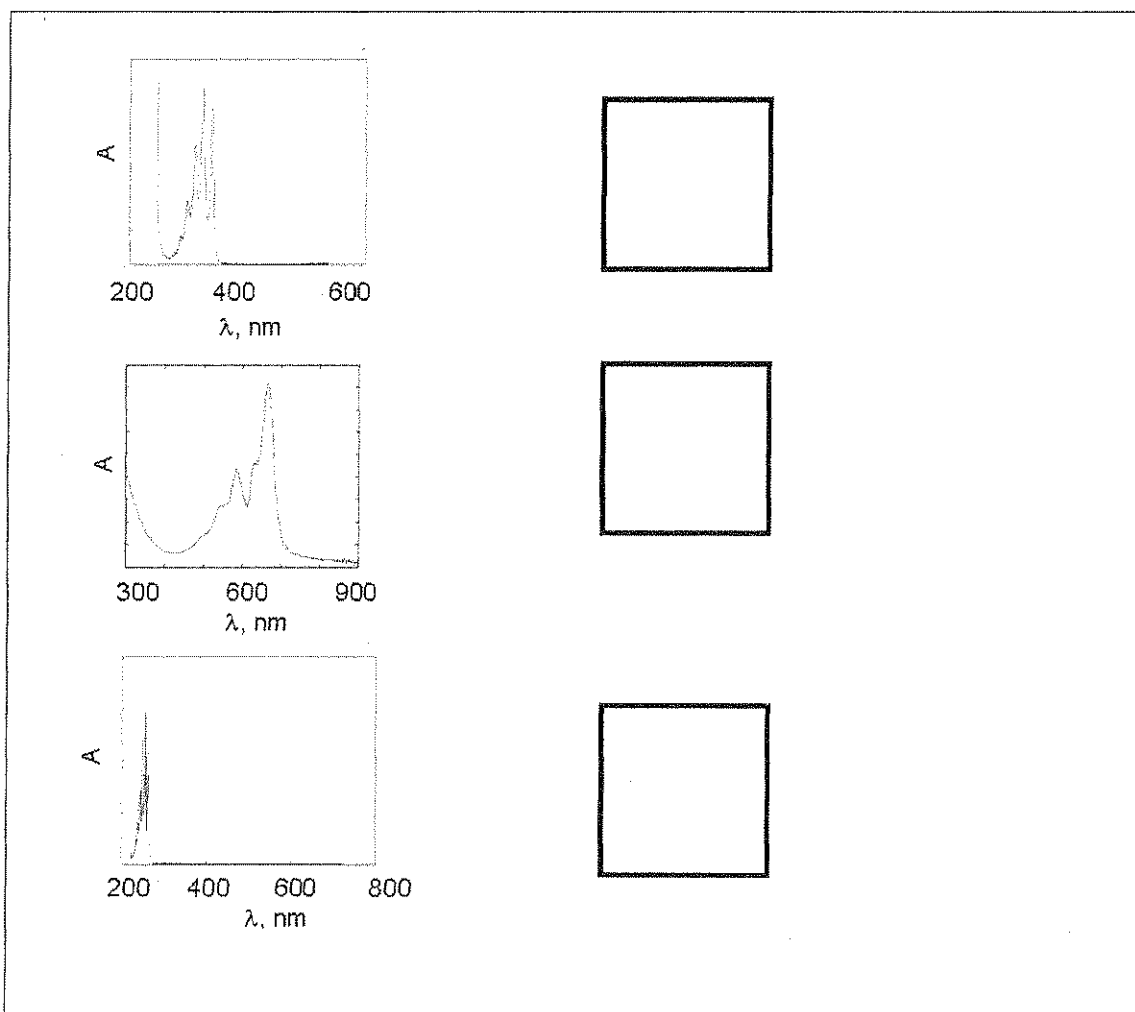
$\Delta E$  for anthracene:

$\Delta E$  for pentacene:

將 benzene (B)、anthracene (A) 和 pentacene (P) 之反應性依由小而大的順序排列(以代號填入下面方框中)。

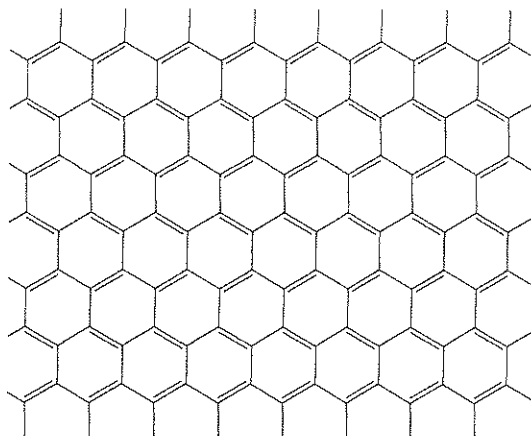
最小反應性 -----> 最大反應性

- v. Benzene (B)、anthracene (A) 和 pentacene (P) 之電子吸收光譜 (莫耳吸光度 *v.s.* 波長) 如下圖所示，根據盒中粒子模型的定性了解，指出哪一個光譜對應哪一個分子，並將該分子的代號寫在其右邊的方框中。



- c. 石墨烯 (graphene) 為碳原子排列成二維蜂巢狀的層狀結構。石墨烯可視為 PAHs 之二維無限延伸的極限情形。2010 年諾貝爾物理獎頒給 Andre Geim，和 Konstantin Novoselov 以表彰他們對石墨烯所進行之突破性實驗。

考慮平面大小為  $L_x = 25 \text{ nm}$ ， $L_y = 25 \text{ nm}$  之石墨烯，其部分結構如下圖所示。

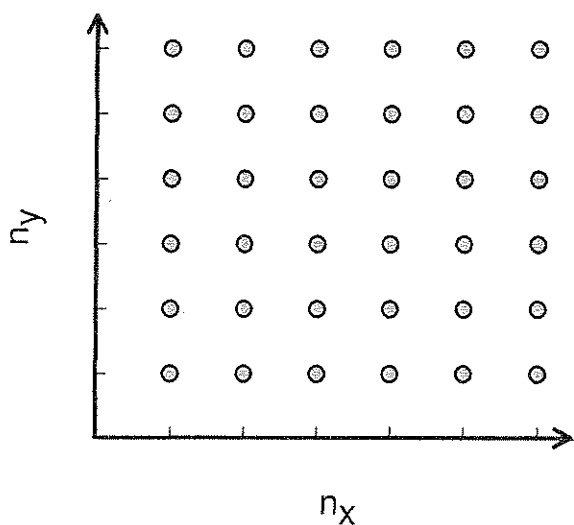


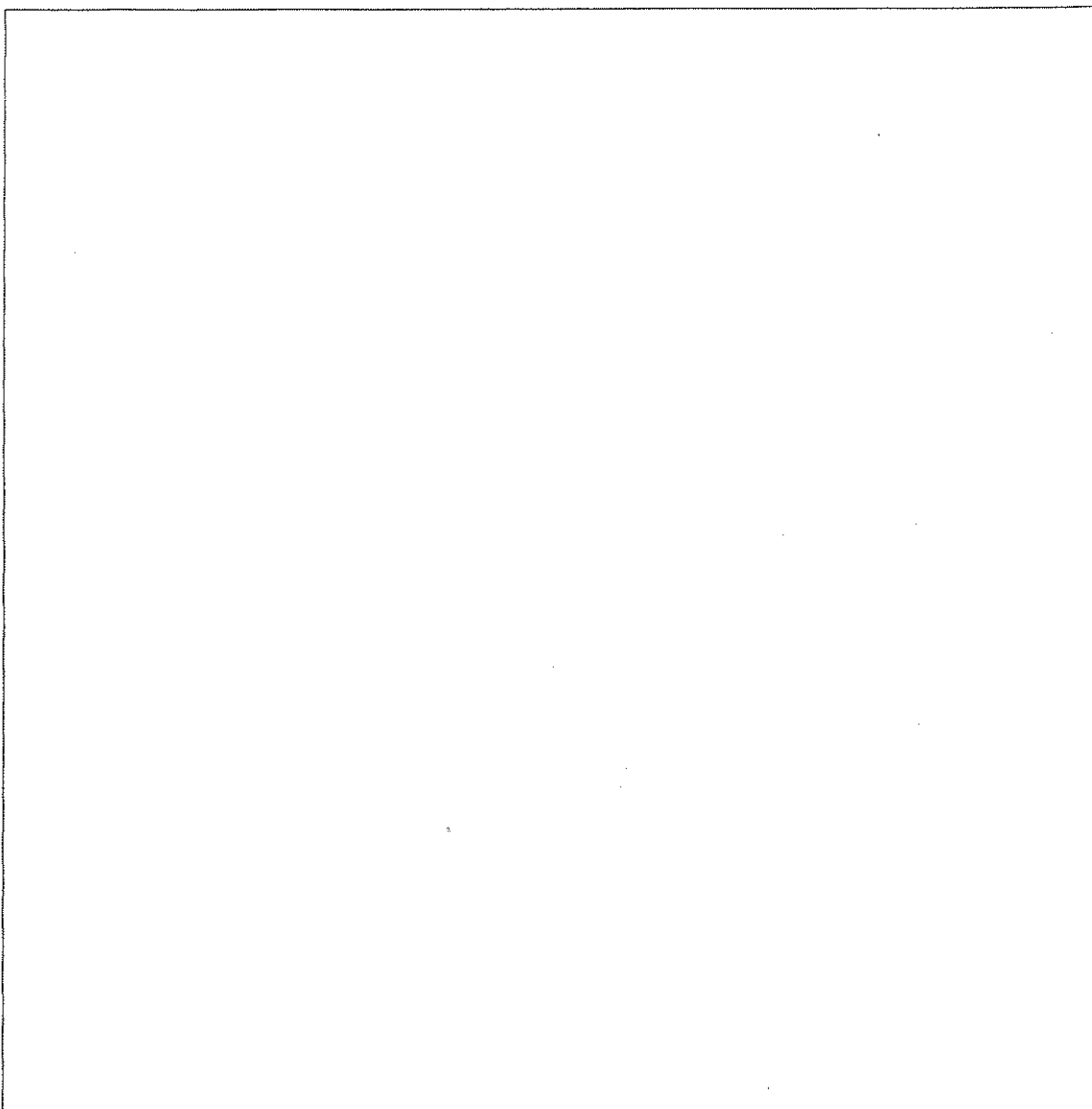
- i. 一個 6-碳單元之六角形面積約為  $52400 \text{ pm}^2$ 。計算一個  $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$  石墨烯所含之  $\pi$  電子數。在本小題中，你可以忽略邊緣之電子 (即本圖六角形以外的電子)。



ii. 我們可將石墨烯之  $\pi$  電子視為二維平面之自由電子。

在含有非常多電子的系統中，最高填有電子之能階並非唯一。事實上，會有很多能量幾乎相同的能階，在其上則為空的能階。這些最高填有電子的能階稱為費米 (Fermi) 能階。石墨烯之費米能階是由許多量子數  $n_x$  和  $n_y$  組合而成。寫出一個  $25\text{ nm} \times 25\text{ nm}$  之正方形石墨烯相對於最低填有電子能階之費米能階的能量。最低能階之能量不為零，但極小，故可視為零。解本題時，可將量子狀態  $(n_x, n_y)$  視為二維格子(如下圖)的一個點，並考慮如何將電子對填入各能階中。電子的數目可用 i. 小題的結果來計算(若你未能算出 i. 小題的答案，則用 **1000** 來計算)。





- iii. 類似石墨烯的物質其導電度與最高填有電子之能階與最低未填電子之能階間的能隙成反比。根據你對 PAHs 和石墨烯之分析和了解，推測在一定溫度下， $25\text{ nm} \times 25\text{ nm}$  之正方形石墨烯的導電度比  $1\text{ m} \times 1\text{ m}$  之正方形石墨烯 (目前最大的石墨烯) 的導電度小、大或相等。請圈選正確的答案。

|   |    |   |
|---|----|---|
| 小 | 相等 | 大 |
|---|----|---|