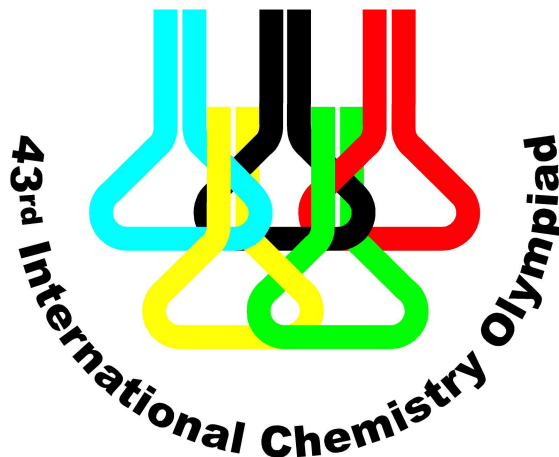


英文名：

學生代碼：

2011 Ankara, TURKEY



43rd International
Chemistry Olympiad

理 論 試 題

14 July 2011
Ankara, Turkey

英文名：

學生代碼：

應考須知

- 確定在每一頁寫下你的姓名和代碼。
- 本測驗卷共有 8 題，33 頁(不含封面、應考須知及常數與公式)
- 考試時間共有 5 小時；一定要到宣佈開始“**START**”的時候，才可以開始作答。
- 限用大會提供的筆和計算機。
- 所有的答案及其相關的列式，必須寫在答案卷上相對應題號之答案欄內；未列式者無法獲得滿分。
- 若需要打草稿或計算，請利用答案紙的背面。
- 完成考試後將所有試卷置入信封，但不可以將信封袋封住。
- 當宣布停止“**STOP**”時，你必須立刻停止作答，就會喪失競賽資格。
- 未徵得助教的允許，不可以離開你的座位。
- 若有需要，可要求提供英文版試題作為參考。

英文名：

學生代碼：

常數與公式

Avogadro

constant:

亞佛加厥數

$$N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Ideal gas equation:

理想氣體方程式

$$PV = nRT$$

Gas constant:

R =

氣體常數

$$8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$0.08205 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Energy of a photon:

光子能量公式

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

Faraday constant:

法拉第常數

$$F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Gibbs free energy:

自由能公式

$$G = H - TS$$

Planck constant:

蒲朗克常數

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

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{cell}^\circ$$

$$H = E + nRT$$

Speed of light:

光速

$$c = 3.000 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

Faraday equation:

法拉第公式

$$Q = it$$

Zero of Celsius

scale:

攝氏零度

$$273.15 \text{ K}$$

Arrhenius equation:

阿瑞尼士方程式

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

$$1 \text{ N} = 1 \text{ kg m s}^{-2}$$

$$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$K_w = 1.0 \times 10^{-14}$$

at 25 °C

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ torr} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$$

Integrated rate law for the zero order reaction:

零級反應的積分速率定律式

$$[A] = [A]_0 - kt$$

Integrated rate law for the first order reaction:

一級反應的積分速率定律式

$$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$$

Periodic Table of Elements with Relative Atomic Masses

1																	18
1 H 1.008	2 He 4.003											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	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 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	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 95.96	43 Tc [98]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra 226.0	89 Ac (227)	104 Rf (261)	105 Ha (262)													
58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	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 173.05	71 Lu 174.97				
90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lr (257)				

英文名：

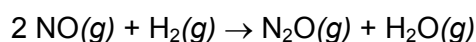
學生代碼：

問題 1

佔總分的 7.0%

a	b	c	d			e	問題 1	x%
			i	ii	iii			
3	2	6	6	1.5	1	2.5	22	7.0

氮的氧化物是常見的空氣污染物，主要成分為一氧化氮(NO)和二氧化氮(NO₂)。大氣中的 NO 主要來自閃電和內燃機。高溫時，NO 可和 H₂ 反應產生一氧化二氮(N₂O)，它是一種溫室氣體。



為了研究此反應在 820°C 的動力學，在幾組 NO 和 H₂ 之不同初壓下，測量 N₂O 的形成初速率，其結果如下表。

實驗編號	起始分壓 / torr		N ₂ O 的初反應速率 / torr·s ⁻¹
	P _{NO}	P _{H₂}	
1	120.0	60.0	8.66×10 ⁻²
2	60.0	60.0	2.17×10 ⁻²
3	60.0	180.0	6.62×10 ⁻²

在本題中不要使用濃度，而是使用 torr 為壓力的單位，秒為時間的單位。

a. 決定此反應之速率定律式，並計算其速率常數。

英文名：

學生代碼：

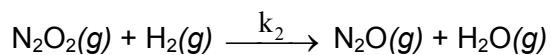
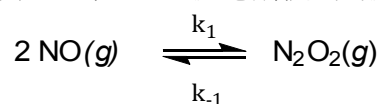
- b. 若將 2.00×10^2 torr NO 和 1.00×10^2 torr H_2 在 820°C 下混合，計算 NO 消失的初速率。
(若你／妳無法從前一題獲知速率常數，則使用 2×10^{-7} 配合適當的單位作為速率常數進行計算)

- c. 若將 8.00×10^2 torr 的 $\text{NO}_{(g)}$ 和 1.0 torr 的 $\text{H}_{2(g)}$ 在 820°C 下混合，計算 $\text{H}_{2(g)}$ 的分壓減小到其初壓之一半所需的時間。
(若你／妳無法從前一題獲知速率常數，則使用 2×10^{-7} 配合適當的單位作為速率常數進行計算)

英文名：

學生代碼：

d. 針對 NO 和 H₂ 之反應所提出的反應機制如下：



i. 利用中間體之穩定態 (steady - state) 近似法，根據此反應機制導出形成 N₂O 的速率定律式。

ii. 在何種條件下，此導出的速率定律式可簡化成與 a. 小題中由實驗所決定出的速率定律式相同？

If $k_{-1} \ll k_2 P_{\text{H}_2}$

If $k_{-1} \gg k_2 P_{\text{H}_2}$

If $k_{-1} > k_2$

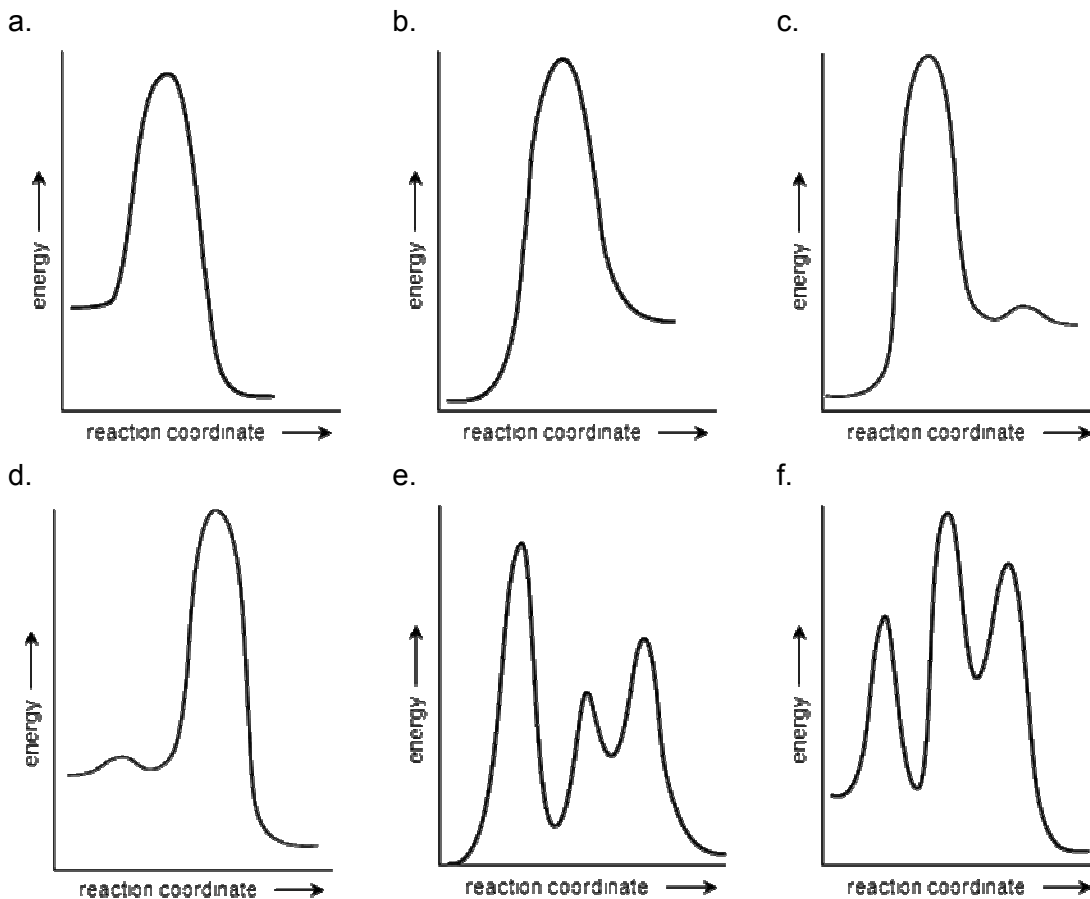
If $k_1 > k_{-1}$

英文名：

學生代碼：

iii. 將實驗所得到的速率常數 k 以 “ k_1 、 k_{-1} 和 k_2 ” 的關係式來表示。

e. 請至下面的反應能量圖中，選出一個符合前面所提出的反應機制和速率定律式的圖形。



a)	b)	c)	d)	e)	f)
----	----	----	----	----	----

英文名：

學生代碼：

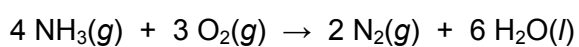
問題 2

佔總分的 7.0%

a	b			問題 2	x%
	i	ii	iii		
6	9	6	2	23	7.0

無水的氨是一種非常乾淨、高能量的替代液體燃料。而且氨燃燒時不會產生溫室氣體。

在一實驗中，氣態 NH_3 與氧氣在體積固定的容器中一齊燃燒，其反應如下：



假設最初和最後狀態之溫度均為 298 K。氨與 14.40 g 氧氣燃燒後，仍有一些 NH_3 殘留而未反應。

a. 計算此反應放出的熱量。

已知： $\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(g)) = -46.11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(l)) = -285.83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

放出的熱量 = kJ

英文名：

學生代碼：

- b. 為了測定有多少量的 NH_3 溶於燃燒過程中所產生水，自反應瓶中取出 10.00 mL 水溶液，加入 15.0 mL 的 0.0100 M H_2SO_4 溶液；所得的溶液用 0.0200 M 的 NaOH 標準溶液滴定，需耗去 10.64 mL 才達到當量點。 $(K_b(\text{NH}_3) = 1.8 \times 10^{-5}, K_a(\text{HSO}_4^-) = 1.1 \times 10^{-2})$
- i. 計算燃燒後容器內水溶液的 pH 值。

英文名：

學生代碼：

- ii. 滴定完成後，溶液中存在 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 。寫出相關化學平衡的反應式以描述這些離子的存在如何影響溶液的 pH 值，並計算各反應之平衡常數。

- iii. 自下面選項中，圈選出在當量點時溶液 pH 值的正確敘述。

pH > 7.0

pH = 7.0

pH < 7.0

英文名：

學生代碼：

問題 3

佔總分的 8.0%

a	b	c		d	Problem 3	x%
		i	ii			
7	4	2	5	5	23	8.0

在絕對零度(0 K)時，氣態雙原子分子 AB 之總能量大約可表示為：

$$E = E_0 + E_{\text{vib}}$$

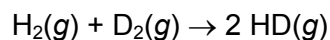
式中的 E_0 為基態的電子能量，而 E_{vib} 為振動能量。

可以存在的振動能量可表示為：

$$E_{\text{vib}} = \left(v + \frac{1}{2} \right) \varepsilon \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad \varepsilon = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu(\text{AB}) = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

式中的 h 為蒲朗克常數， v 為振動量子數， k 為力常數，而 μ 為分子的約化質量(reduced mass)。在 0 K 時，可以安全地假設 $v=0$ ，而 E_0 和 k 與分子的同位素取代無關。

a. 計算下面反應在 0 K 時的焓(enthalpy)的改變量 ΔH ，以 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 為單位。



氘(D)為 H 的同位素，質量數為 2。H₂ 分子的 k 值為 $575.11 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ，H 和 D 的莫耳質量分別為 1.0078 和 $2.0141 \text{ g mol}^{-1}$ 。已知在 0 K 時， $\varepsilon_{\text{H}_2} = 1.1546 \varepsilon_{\text{HD}}$ ，且 $\varepsilon_{\text{D}_2} = 0.8167 \varepsilon_{\text{HD}}$ 。

英文名：

學生代碼：

- b. 計算可以被 HD 分子所吸收的紅外線光子的頻率，以 s^{-1} 為單位。
(若你／妳未能求得 ϵ_{HD} ，則使用 $8.000 \times 10^{-20} \text{ J}$ 計算)

英文名：

學生代碼：

c. 氫原子之允許的能階可表示為：

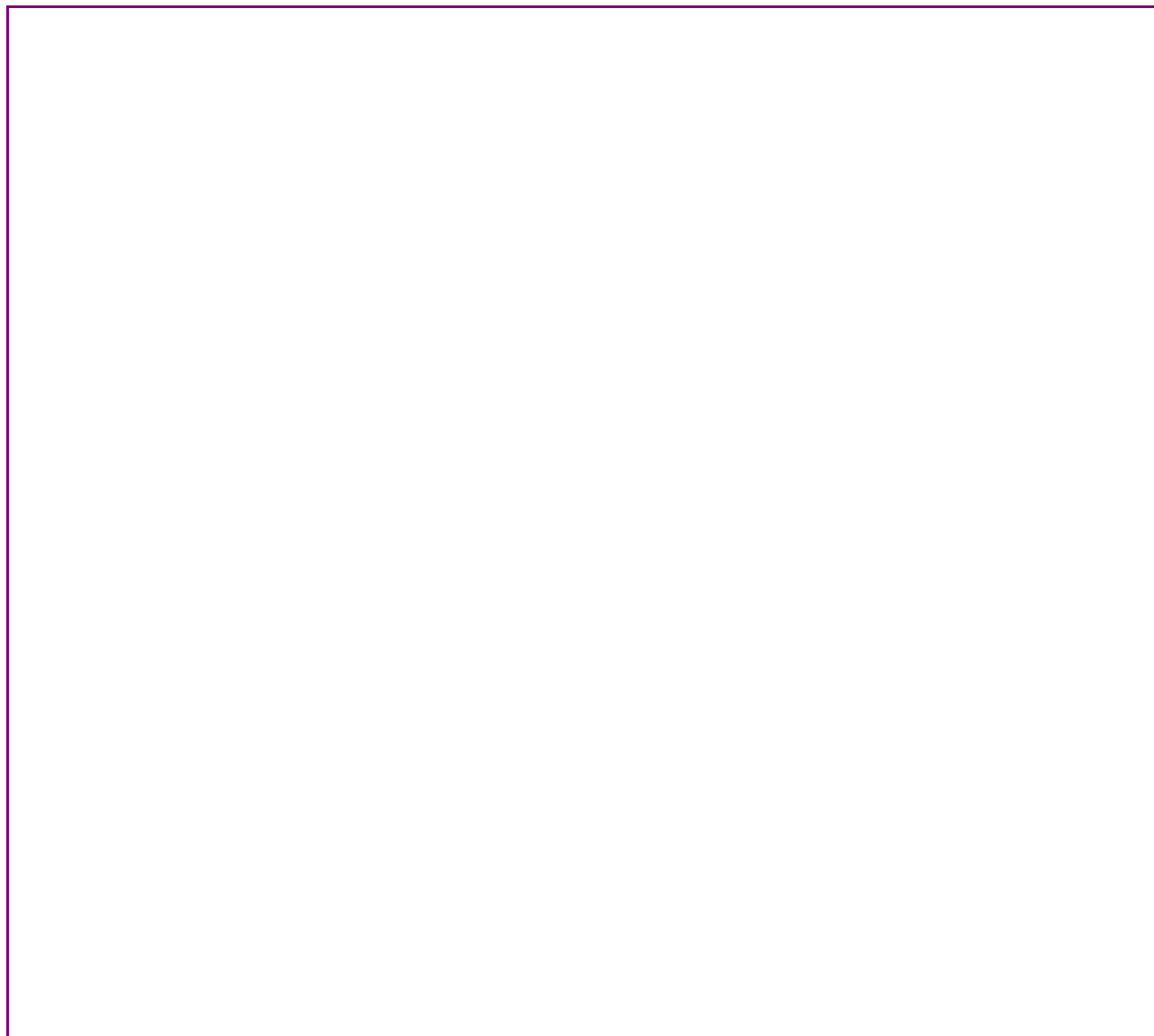
$$E = -\frac{R_H}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad R_H = 13.5984 \text{ eV}, \quad 1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$$

- i. 基態氫分子的能量 (相對於和氫原子相同之能量基準) 為 -31.675 eV 。計算基態氫分子解離產生 2 個基態氫原子 $\text{H}_{(g)}$ 的解離能，以 eV 為單位。

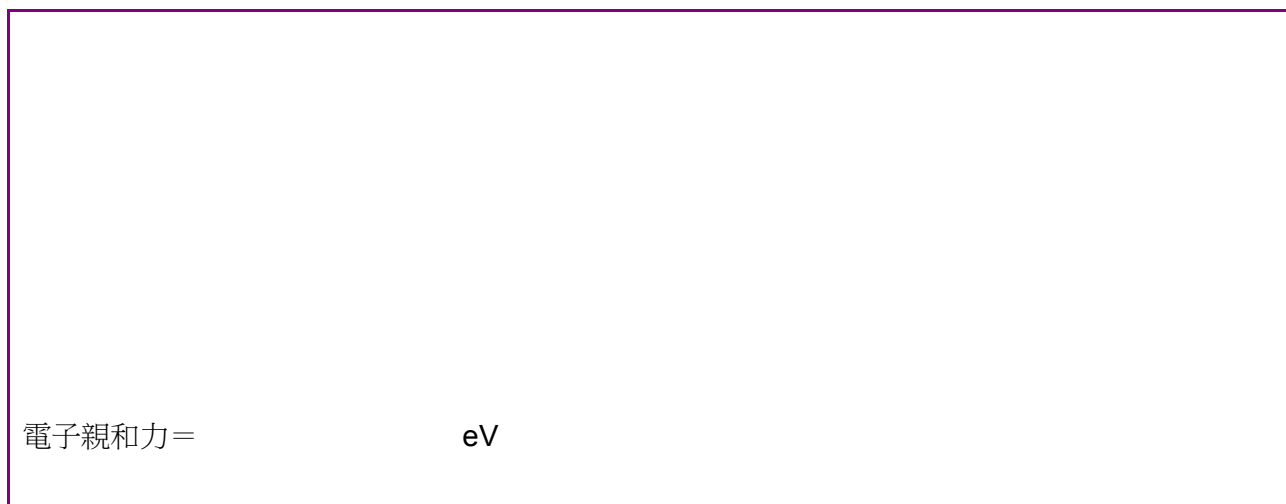
- ii. 基態氫分子吸收波長為 77.0 nm 的光子後可解離為氫原子，描述所產生的二個氫原子可以存在之所有可能的電子能階狀態。針對每一種情形，計算解離之二個氫原子的總動能 (以 eV 為單位)。

英文名：

學生代碼：



- d. 若 H_2^+ 的解離能為 2.650 eV，求 H_2^+ 離子的電子親和力。
(若你／妳未能求得 H_2 的解離能，則使用 4.500 eV 計算)



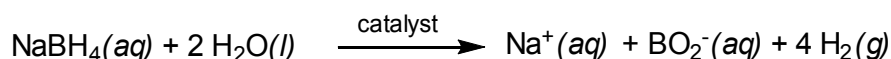
電子親和力 = eV

問題 4

佔總分的 9.0%

a	b	c	d	e	f	g	問題 4	x%
4	3	6	3	4	6	4	30	9.0

在永續能源中，氫氣可能是最重要的能量來源，而將氫氣轉化為電能的最有效的方法則是使用燃料電池。在燃料電池的應用中，儲存大量的氫氣仍是主要的挑戰。在所有固態的化學氫化物中，硼氫化鈉 (NaBH_4) 因無毒性、穩定、對環境友善之特性，被視為是最有潛力的儲氫材料。 NaBH_4 在室溫時水解釋放出氫氣之反應很慢，因此需要催化劑 (catalyst)。



膠狀的鈦奈米團簇 ($\text{Ru}(0)$) 對此水解有極佳的催化劑活性，甚至在室溫下便可使 NaBH_4 完全釋放出氫氣。動力學研究顯示，在有催化的 NaBH_4 水解反應中，對催化劑而言為一級反應，但對反應物而言則是零級反應。在 25°C 時，對每莫耳的鈦而言，氫氣的產生速率是 $92 \text{ mol H}_2 \cdot (\text{mol Ru})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

- a. 計算在 0.100 L ， $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaBH_4 溶液中，在 25°C ， 1.0 atm 下，若要達到燃料電池的使用條件，每分鐘產生氫氣的速率應為 $0.100 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ，則需要加入多少的鈦催化劑 (以 mg 為單位)。

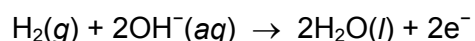
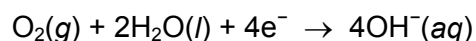
英文名：

學生代碼：

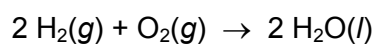
b. 在此產生氫氣的速率下，此系統可提供多少分鐘的氫氣？

c. 在 NaBH_4 之催化水解反應中，其阿瑞尼斯活化能為 $E_a = 42.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。若是將在 25.0°C 時所使用的鈦催化劑減少為一半，但又要維持同樣的氫氣的產生速率，則需要將溫度升高到多少度？

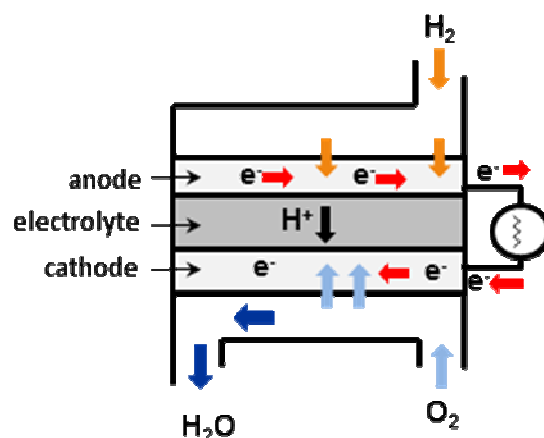
d. 燃料電池是由三部分夾在一起：陽極(anode)、電解質(electrolyte)、陰極(cathode)。氫氣是燃料，氧氣是氧化劑。在不同部分的界面上發生的兩個化學反應為：



上述這兩個反應的最終淨反應為：



燃料電池的氫氣則是由水解 NaBH_4 而來。



英文名：

學生代碼：

若陽極半反應的標準還原電位為是 -0.83 V ，且生成水的自由能 ($\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}(l))$) 是 $-237\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，計算陰極半反應的標準還原電位。

- e. 在 25°C 和 1.0 大氣壓的條件下，計算若要使此種燃料電池產生一個穩定 2.5 安培(A)的電流 3.0 小時，所需要的空氣體積。假設空氣中含有 20% (體積%) 的 $\text{O}_2(\text{g})$ 。

- f. 燃料電池的效率 ($\eta_{\text{fuel cell}}$) 的定義是可作的功(work)和電池反應所產生的熱(heat)之間的比值。因此燃料電池的最高效率為：

$$\eta_{\text{fuel cell}} = \frac{\text{work}}{\text{heat}}$$

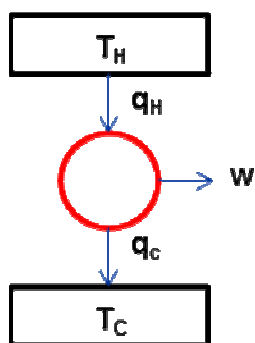
使用下面的數據，計算在 25°C 和標準壓力下，燃料電池的最高效率值。

	$S^\circ (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
$\text{H}_2(\text{g})$	130.7
$\text{O}_2(\text{g})$	205.2
$\text{H}_2\text{O}(l)$	70.0

英文名：

學生代碼：

- g. 熱力學第二定律指出，不可能將高溫(T_H)貯存槽中，所具有的熱量 q_H ，完全轉換為功(w)，而是至少會有部分能量 q_C ，必須轉移到低溫(T_C)貯存槽中。因此以熱力學的觀點來看，熱引擎的熱效率是不可能達到 100% 的。但若熱引擎可以可逆操作時(例如在卡諾循環)，則熱引擎可達最高效率。



對於一個可在兩個溫度貯存槽間進行可逆操作的熱引擎，可適用下列關係：

$$q_H = w + q_C$$

and

$$\frac{q_H}{T_H} = \frac{q_C}{T_C}$$

若有一個卡諾熱引擎，要維持燃料電池在(f)中的計算效率，若其低溫(T_C)貯存器的溫度是 40°C ，它的高溫(T_H)貯存器應維持在何溫度？(如果你沒有算出燃料電池的最高效率，在此使用 0.80)

英文名：

學生代碼：

問題 5

佔總分的 7.0%

a		b	c	d	e	f	g	問題 5	x%
i	ii	1	6	5	2	2	6	30	7.0
5	3								

多氮化合物非常有機會成為高能量密度的材料。因為這些化合物在熱力學上是不穩定的化合物。當它們分解或反應成為較穩定的化合物時，會釋放出大量的能量。多氮化合物並不多，只有 N_2 、 N_3^- 、 N_5^+ ，分別在 1772、1890、1999 年時被發現，以及近年才發現的環狀陰離子 N_5^- 。

- a. (i) 寫出 N_5^+ 的 **路易斯(Lewis)**結構，包含三種較穩定的共振形式。清楚地標出它們的孤對電子和形式電荷(formal charge)，並畫出其分子的幾何形狀。

N_5^+

路易斯結構

分子的幾何形狀

英文名：

學生代碼：

- (ii) 寫出環狀的 N_5^- 的路易斯(Lewis)結構，包含五種較穩定的共振形式。清楚地標出它們的孤對電子和形式電荷(formal charge)，並畫出此環狀 N_5^- 離子的幾何形狀。

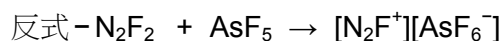
環狀 N_5^-

路易斯結構

分子的幾何形狀

- b. 欲合成白色的離子固體 $[\text{N}_5^+][\text{AsF}_6^-]$ 時，需要使用 $[\text{N}_2\text{F}^+][\text{AsF}_6^-]$ 和疊氮酸(HN_3) (在 -78°C 的液態 HF 中) 來進行反應。寫出此反應之平衡反應式。

然而製造 $[\text{N}_2\text{F}^+][\text{AsF}_6^-]$ 時，則是由 N_2F_2 和強路易斯酸 AsF_5 反應而成，其反應式如下：

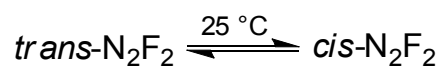


在合成 N_2F_2 時，會得到反式(trans)的產物，雖然熱力學上比較穩定的形式是順式(cis)。若要將反式轉化為順式時，需要跨過非常高的活化能。所以順、反式之間的平衡在沒有催化劑的狀況下是不易達成的。

若將反式的 N_2F_2 放在密閉容器中，再加入少量的 SbF_5 當作催化劑，放在室溫下 6 天，則順、反式便可以達到平衡。

英文名：

學生代碼：



反式、順式 N_2F_2 的標準生成熱分別為 67.31 和 62.03 kJ/mol；而在 25°C 時的標準熵(entropy)分別為 262.10 和 266.50 $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

c. 算出在 25°C 條件下達成平衡時，順式分子的數目除以反式分子的數目之數值。

$$\frac{[\textit{cis}]}{[\textit{trans}]} = \quad \text{at } 25^\circ\text{C}$$

英文名：

學生代碼：

- d. 寫出 N_2F_2 分子的反式(*trans*)、順式(*cis*)以及 N_2F^+ 離子的路易斯結構，並畫出其幾何形狀。同時清楚地標出它們的孤對電子及形式電荷，並標出 N_2F_2 和 N_2F^+ 中每一個氮的混成軌域。

trans- N_2F_2

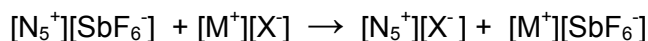
cis- N_2F_2

N_2F^+

固態的 $[\text{N}_5^+][\text{AsF}_6^-]$ 在室溫下還算是穩定，但當和水接觸時，則會有爆炸性的反應，並產生五氟化砷 (AsF_5)、氟化氫(HF)、以及分子狀態的氮氣和氧氣。

- e. 寫出 $[\text{N}_5^+][\text{AsF}_6^-]$ 和水反應之平衡反應式。

$[\text{N}_5^+][\text{SbF}_6^-]$ 可利用置換反應的方式將它轉換成別的 N_5^+ 鹽類，其反應如下：



$\text{M}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$; $\text{X}^- =$ 較大的陰離子，如 SnF_6^{2-} and $\text{B}(\text{CF}_3)_4^-$ 。

因為 $[\text{Cs}^+][\text{SbF}_6^-]$ 在無水的 HF 中的溶解度非常低，並且 $[\text{K}^+][\text{SbF}_6^-]$ 在 SO_2 中的溶解度也非常低，所以這兩種溶劑可分別在 -78°C 和 -64°C 時，經常被用來當做置換反應的溶劑。

- f. 寫出由 $[\text{Cs}^+]_2[\text{SnF}_6^{2-}]$ 來製備 $[\text{N}_5^+]_2[\text{SnF}_6^{2-}]$ ，及由 $[\text{K}^+][\text{B}(\text{CF}_3)_4^-]$ 來製備 $[\text{N}_5^+][\text{B}(\text{CF}_3)_4^-]$ 之平衡反應式，並註明所選用的溶劑。

英文名：

學生代碼：

在 25 ~ 30°C 下，小心控制 $[\text{N}_5^+]_2[\text{SnF}_6^{2-}]$ 之分解，可得到 $[\text{N}_5^+][\text{SnF}_5^-]$ 和 N_5F 。 $[\text{N}_5^+][\text{SnF}_5^-]$ 是白色的鹽類，且其熱穩定度和 $[\text{N}_5^+][\text{SbF}_6^-]$ (50 ~ 60°C) 差不多。分析溶液 ^{119}Sn NMR 的光譜顯示，此化合物中之陰離子 SnF_5^- 是以混合的二聚體和四聚體的方式存在。在兩種聚陰離子中，Sn 的配位數都為 6，同時其中有架橋的氟存在。

g. 畫出陰離子的二聚體和四聚體之結構。

問題 6

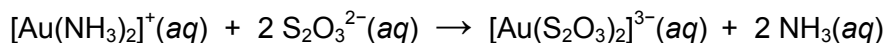
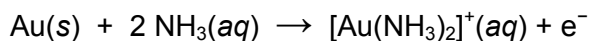
佔總分的 7.0%

a	b	c	d	e	f	g	問題 6	x%
5	3	4	2	5	3	1	23	7.0

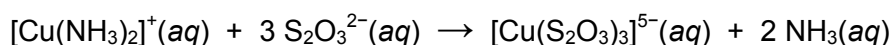
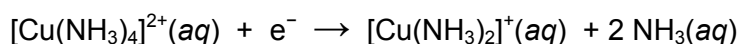
一般淬煉黃金都是用氰化鈉，它是一種劇毒且會造成環境污染的化合物。因此，社會大眾皆嚴厲批判這所謂的氰化物製程。利用硫代硫酸根離子來浸溶出黃金的方式提供了另一個方法。在此製程中，主要試劑是 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ ，它幾乎是無毒的。雖然此法對環境是比較友善，但它的化學反應很複雜，需要仔細研究並徹底瞭解。用來浸溶黃金的溶液中包含了 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 Cu^{2+} 、 NH_3 和溶解的 O_2 ，此溶液之 pH 值須高於 8.5，並有部分未解離的 NH_3 分子存在。

根據假設的反應機制，在浸溶出黃金時，會有一微小的化學電池在金的表面生成。其反應式如下：

陽極：



陰極：



a. 寫出此化學電池的全反應。

英文名：

學生代碼：

- b. 在氨的存在下， O_2 會再將 $[Cu(S_2O_3)_3]^{5-}$ 氧化回到 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 的狀態。寫出此氧化還原反應在鹼性溶液中之平衡反應式。

- c. 在浸溶出的過程中，錯離子 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 作為催化劑，可以加速金的溶解。寫出溶解金的全部淨氧化還原反應。

英文名：

學生代碼：

- d. 畫出錯離子 $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ 和 $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 中金屬的配位幾何形狀，並清楚地標示出與金屬鍵結的原子。

	$[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$	$[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$
配位幾何形狀		

- e. 錯合物 $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ 和 $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 的形成常數 (K_f) 分別為 1.00×10^{26} 和 1.00×10^{28} 。在浸溶出溶液中，各離子濃度如下：

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0.100 \text{ M}; [\text{NH}_3] = 0.100 \text{ M}; \text{全部 Au(I) 化合物的總濃度} = 5.50 \times 10^{-5} \text{ M.}$$

計算在全部 Au(I) 的化合物中， $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 所佔的百分比。

%，全部 Au(I) 的化合物中， $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 所佔的百分比

英文名：

學生代碼：

f. 當 O_2 的濃度不夠高且 $pH > 10$ 時， $S_2O_3^{2-}$ 會將 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 還原為 $[Cu(S_2O_3)_3]^{5-}$ 並產生 $S_4O_6^{2-}$ ：



在鹼性溶液中， $S_4O_6^{2-}$ 會進行自身氧化還原反應而產生 $S_3O_6^{2-}$ 和 $S_2O_3^{2-}$ 。寫出這自身氧化還原的平衡反應式。

g. 當 O_2 的濃度太高時，它會將 $S_2O_3^{2-}$ 氧化為 $S_3O_6^{2-}$ 和 SO_4^{2-} 離子。寫出此反應的平衡反應式。

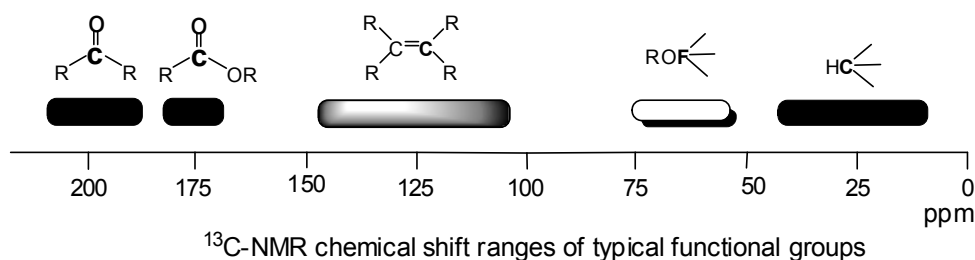
英文名：

學生代碼：

問題 7

佔總分的 8.5%

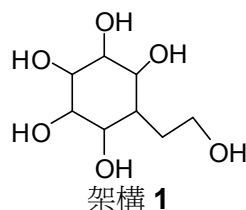
A	S	B	C	D	E	F	G ₁	G ₂	H	I	J	K	L	M	1a	1b	問題 7	x%
2	2	2	2	2	2	1	1	1	2	2	2	1	1	1	1	1	26	8.5



碳醣(carbasugar)的合成

碳水化合物是活生物細胞的主要成分，也是提供動物所需能量的主要來源，它們是由簡單的醣類加上小分子或大分子所形成。當環上的氧(屬於構成環的氧)被亞甲基(methylene group)取代時，此類化合物被稱為假性醣(pseudosugars)或碳醣(carbasugar)。由於碳醣對於酸和酶具有抗水解的穩定特性，因此有一些碳醣已被應用在葡萄糖苷酶抑制的領域。

兩種具有架構如 **1** 的碳醣的全合成之敘述如下。

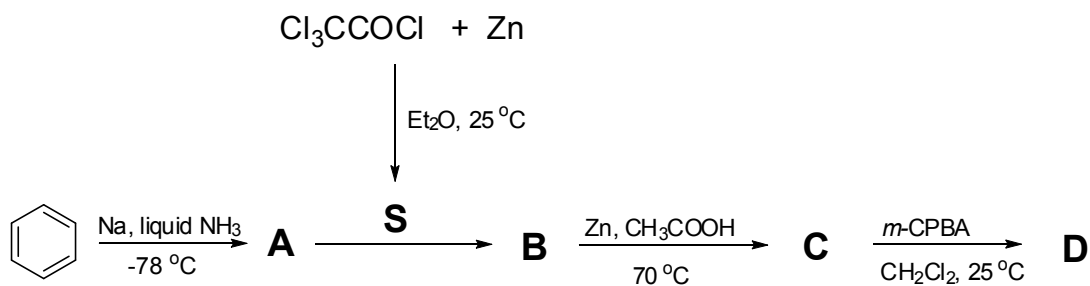


1 的全合成是從用鈉將苯在液態氨中還原而產生化合物 **A** 開始，**A** 的 C-13 NMR 光譜只含有化學位移為 124.0 及 26.0 ppm 的兩組訊號。

三氯乙醯氯(trichloroacetyl chloride)在鋅的存在下可產生一活潑的物種 **S**。1 當量的 **S** 可與 **A** 進行 [2+2] 類型的加成反應而產生消旋性質的產物 **B**。**B** 可在醋酸中和鋅反應而產生 **C**，化合物 **C** 的成分只含有碳、氫及氧，且其 C-13 NMR 光譜中有 3 組是屬於 sp² 特性的 210.0、126.5 和 125.3 ppm 的訊號。

英文名：

學生代碼：



化合物 **C** 和 1 當量的間-氯過氧苯甲酸 (*m*-CPBA) 在二氯甲烷中反應時可生成主產物 **D**。化合物 **D** 的 C-13 NMR 光譜中，其中有三組屬於 sp^2 特性的訊號，其值分別為 177.0、125.8 和 124.0 ppm。

畫出 **A**、**B**、**C**、**D** 和中間產物 **S** 的結構。

A	S	B
C		D

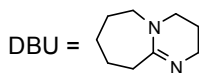
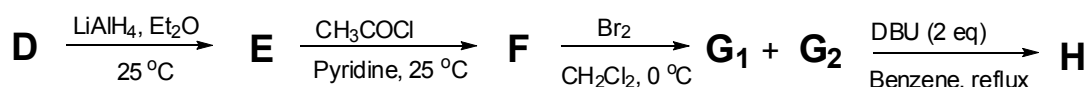
英文名：

學生代碼：

用 LiAlH_4 將 **D** 還原後可得到 **E**，之後 **E** 可與過量的乙醯氯在吡啶 (pyridine) 溶液中反應生成 **F**。「用粗細相同的細線代表描繪在紙面上的化學鍵、用由細而寬的實線代表指向觀察者的化學鍵、而用由細而寬的虛線代表遠離觀察者的化學鍵」的楔形 (dashed-wedged) 化學鍵表示法來畫出 **E**、**F** (任一鏡像異構物皆可) 的結構，同時指出化合物 **E** 中所有屬於不對稱碳的掌性屬於 (*R*) 或 (*S*)。

化合物 **F** (用你所畫的鏡像異構物) 和溴反應生成立體異構物 **G**₁ 和 **G**₂。用楔形 (dashed-wedged) 化學鍵表示法畫出 **G**₁ 和 **G**₂ 的結構。

將 **G**₁ 和 **G**₂ 的混合物和 2 當量的 DBU (1,8-diazobicyclo[5.4.0]undec-7-ene，是一種含有氮的強鹼) 反應後生成 **H**。用楔形 (dashed-wedged) 化學鍵表示法來畫出 **H** 的結構。



E	F
G ₁ and G ₂	H

H 和單重態氧 (singlet oxygen，為現做現用的活潑試劑) 反應時產生 **I**，理論上可以產生兩種異構物；但由於立體障礙以及電子相斥的因素，結果只有一種異構物生成。

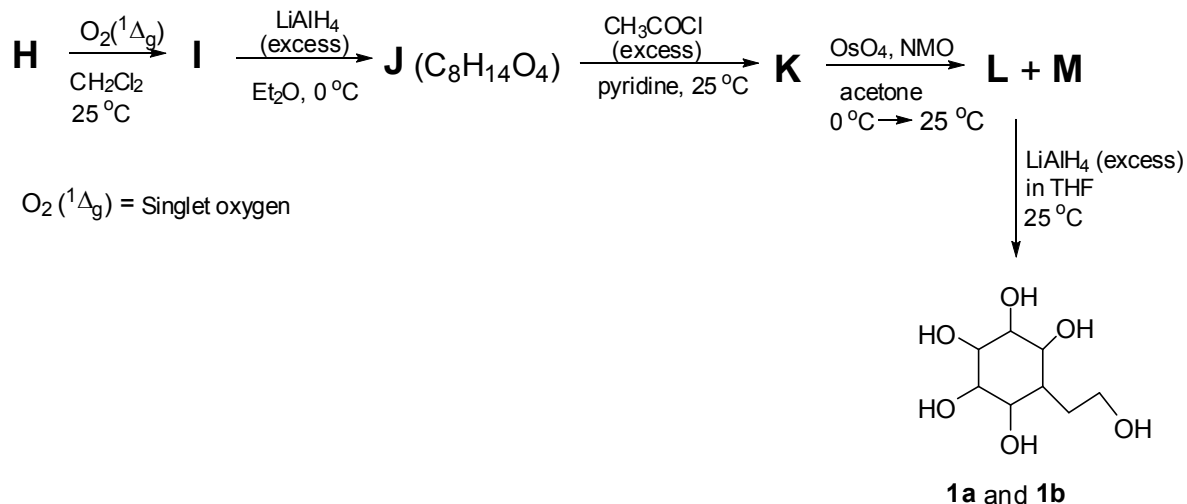
當 **I** 和過量的 LiAlH_4 反應後生成 **J**，**J** 的 C-13 NMR 光譜一共有 8 組訊號，而其中 2 組為 sp^2 類型的吸收。

英文名：

學生代碼：

J 和過量的乙醯氯在吡啶 (pyridine) 溶液中反應生成 **K**，**K** 繼續和四氧化鐵 (OsO_4) 以及 NMO (4-methylmorpholine 4-oxide) 反應生成立體異構物 **L** 和 **M**。

再用過量的 LiAlH_4 還原 **L** 和 **M** 可生分別成立體異構物 **1a** 和 **1b**。




用楔形 (dashed-wedged) 化學鍵表示法來畫出 **I**、**J**、**K**、**L**、**M**、**1a** 和 **1b** 的結構。

I	J
K	L and M

英文名：

學生代碼：

1a and 1b



英文名：

學生代碼：

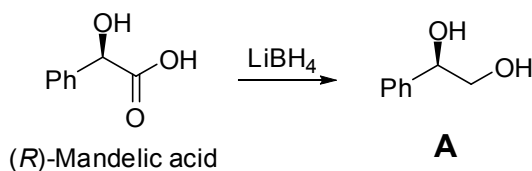
問題 8

佔總分的 6.5%

B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	問題 8	x%
2	2	2	2	1	1	1	1	1.5	1.5	1.5	1.5	18	6.5

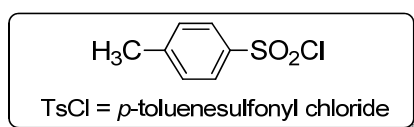
點擊化學(click chemistry)的概念是由諾貝爾化學獎得主 K. B. Sharpless 於 2001 年所提出，其概念是敘述一組化學反應可以在溫和條件下，直接將小分子經由高效率及極高產率的連結方式而產生大分子。此方法是最近應用於合成下列雙環化合物的一個關鍵步驟。

苯基乙醇酸又名為杏仁酸(mandelic)是一種多用途的天然化合物，已被廣泛地被當作有機合成領域中的掌性池(chiral pool)。如果將苯基乙醇酸用 LiAlH_4 還原，可得到化合物 A。



化合物 A 和 1 當量的對-甲基苯磺酰氯(TsCl, *p*-toluenesulfonyl chloride)產生 B。

將 B 在吡啶(pyridine)溶液中加熱可得到化合物 C。在這一系列的轉換過程中，化合物 B 和 C 皆保持著它們的立體絕對組態。



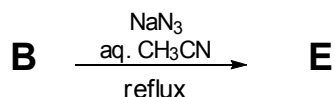
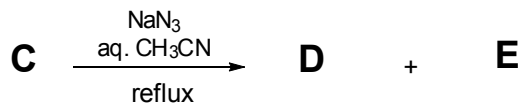
用楔形法畫出化合物 B 和 C 的結構，並標示其正確的立體化學。

B	C
----------	----------

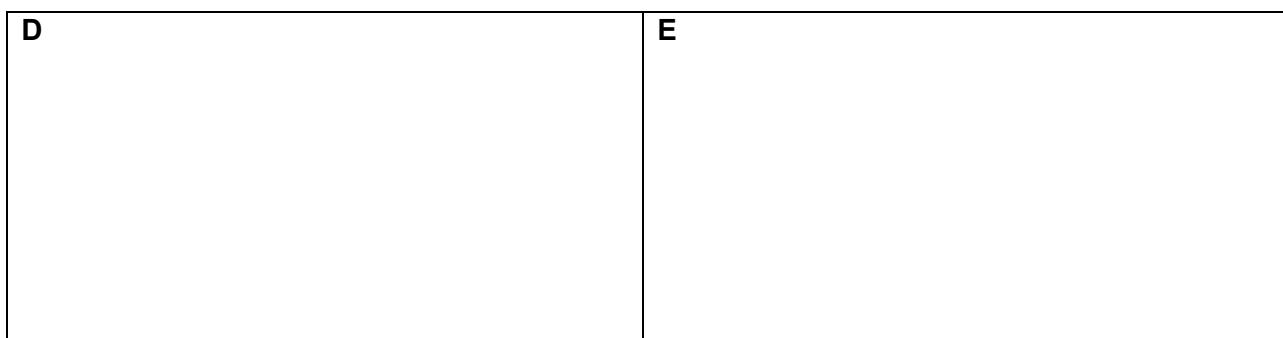
英文名：

學生代碼：

反應物 **C** 和疊氮化鈉 (NaN_3) 在水-乙腈溶液中反應會產生一組屬於具光學活性的位置異構物 (regioisomer) **D** 和 **E**，且兩種異構物的比例為 3 : 1。但是化合物 **B** 和疊氮化鈉在相同條件下反應時，則只產生單一產物 **E**。



用楔形法畫出化合物 **D** 和 **E** 的結構，並標示其正確的立體化學。

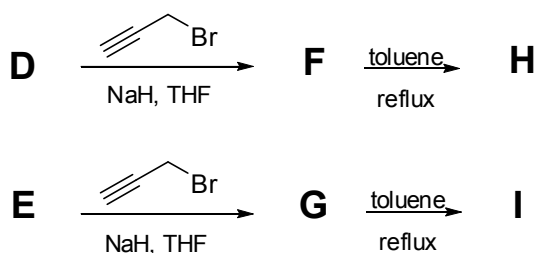


第一部分：將化合物 **D** 與 NaH 、3-溴丙炔 (3-bromoprop-1-yne) 反應時，產生化合物 **F**；

如果將化合物 **E** 與 NaH 、3-溴丙炔反應時，則產生化合物 **G**。

將化合物 **F** 在甲苯中加熱，可得到雙環化合物 **H**；

如果將化合物 **G** 在甲苯中加熱，則可得到雙環化合物 **I**。



英文名：

學生代碼：

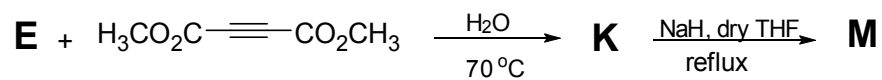
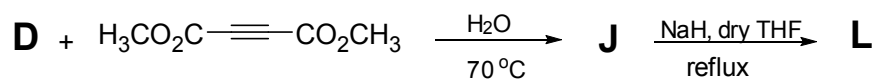
用楔形法畫出化合物 **F**、**G**、**H** 和 **I** 的結構，並標示其正確的立體化學。

F	G
H	I

第二部分：將化合物 **D** 和丁烯二酸二甲酯 (dimethylacetylene dicarboxylate) 加入水中並於 70°C 的定溫反應，可產生具有光學活性且屬於位置異構物的單環化合物 **J**；
如果將化合物 **E** 和丁烯二酸二甲酯加入水中並於 70°C 的定溫反應，則產生具有光學活性且屬於位置異構物的單環化合物 **K**。
接著將化合物 **J** 用 NaH 處理後，可得到雙環的產物 **L**；
將化合物 **K** 用 NaH 處理後，可得到雙環的產物 **M**。

英文名：

學生代碼：



用楔形法畫出化合物 **J**、**K**、**L** 和 **M** 的結構，並標示其正確的立體化學。

J	K
L	M