

Name: _____ 學生代碼 (Student code): TPE- _____

**Face your challenge,
Be smart**
面對挑戰，
要機靈



理論測驗

**JULY 20, 2013
MOSCOW, RUSSIA**

Name:_____ 學生代碼 (Student code): TPE-_____

注意事項

- 將你的姓名(Name)和學生代碼(student code)寫在本卷每一頁上。
- 作答時間共 5 小時，聽到 **STOP** 後仍未停止作答，會導致本測驗零分。
- 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。有要求時，必須寫出你的推導或計算過程。
- 只能用大會提供的筆和計算機。
- 考卷的背面可以當計算紙！它們不會被評分。
- 本試題暨答案卷有39 頁，包含答案格、封頁及週期表。
- 可以索取英文試題，以釐清對題目的疑慮。
- 需要去廁所時，舉手，會有人帶你去。
- 停止作答訊號”**STOP**”響起後，將本試題暨答案卷置於信封中(無須封起來)。將信封放在桌上，等到許可才可離開。
- 你有額外的15分鐘，可以流覽試題。

Name: _____ 學生代碼 (Student code): TPE- _____

物理常數、單位與方程式

亞佛加厥常數	$N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	光速	$c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
理想氣體常數	$R = 8.3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	蒲朗克常數	$h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
重力加速度	$g = 9.81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$	法拉第常數	$F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
攝氏零度	273.15 K		
標準壓力	$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 750 \text{ mmHg}$		
大氣壓力	$1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$		

1 奈米 (nm) = 10^{-9} m

1 Da = 1 原子質量單位

1 電子伏特 (eV) = $1.6022 \cdot 10^{-19}$ J = $96485 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$

波長為 λ 的光子之能量	$E = hc / \lambda$
1 莫耳上述光子之能量：	$E_m = hcN_A / \lambda$
Gibbs 自由能:	$G = H - TS$
平衡常數和標準 Gibbs 自由能的關係：	$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)$
標準 Gibbs 自由能和標準電動勢的關係	$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$
Clapeyron 相變過程的方程式：	$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$
Clausius-Clapeyron 氣體相變過程方程式：	$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$
反應 Gibbs 能和濃度或壓力的關係：	$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{prod}}}{a_{\text{reag}}}$ 物質為溶液態時： $a = c / (1 \text{ mol/L})$ 物質為氣態時： $a = p / (1 \text{ bar})$
半徑為 R 的球體體積	$V = \frac{4}{3} \pi R^3$
半徑為 R 的球體表面積	$S = 4\pi R^2$
水壓	$p = \rho gh$

Name: _____ 學生代碼 (Student code): TPE- _____

問題一、甲烷水合物(Clathrate)之槍 (8分)

Question	1	2	3	4	5	6	Total
Marks	2	1	3	5	6	2	19

The only gun that is able to kill all living people in one shot
可一擊殺死所有人類的唯一一種槍

在海洋底部蘊藏著以甲烷水合物的形式存在的大量甲烷儲存。這些儲存可被開採做為能源或有機合成之原料。然而，科學家非常擔憂海洋溫度上升會造成甲烷水合物自發性分解的可能性。據信若有足夠量的甲烷釋放至大氣中時，海洋會因溫室效應而更快速地暖化，並進一步加速甲烷水合物的分解。由於所生成之甲烷-空氣混合物的爆炸及/或空氣組成的改變，所有之生物都將滅絕。這種世界末日之場景稱為甲烷水合物之槍。



當 1.00 g 具有固定組成之甲烷水合物在 25°C 及 1 大氣壓 (101.3 kPa) 分解，會釋放出 205 mL 甲烷。

1. 決定甲烷水合物之化學式 $\text{CH}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，中之 n 值 (n 不一定為整數)。

計算過程：

答案：

真正的甲烷水合物之組成為非化學計量，但很接近 $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。一大氣壓時，甲烷水合物會在 -81°C 分解。但在高壓時 (例如海洋底部)，其穩定存在的溫度會大為提高。甲烷水合物的分解會生成氣態甲烷及固態或液態的水 (視溫度而定)。

2. 寫出 1 莫耳 $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分解形成固態水 (冰) $\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ 之化學反應式。

上述反應之焓 (enthalpy) 為 $17.47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。假設焓不隨溫度和壓力而變，而甲烷水合物分解前後體積之改變，相當於所釋出之甲烷氣體體積，且甲烷為理想氣體。

3. 當外界壓力為多少時，甲烷水合物會在 -5°C 時分解為甲烷和冰？

Name: _____ 學生代碼 (Student code): TPE- _____

計算過程：

答案：

4. 試問甲烷水合物在純水底下可以穩定存在的最小深度為何？
回答此題時，你必須先決定甲烷水合物和液態水共存之最低溫度。勾選(✓)正確答案。

272.9 K 273.15 K 273.4 K

計算過程：

答案：

Name: _____ 學生代碼 (Student code): TPE- _____

2009 年 7 月深海潛水船«Mir-2»的工作人員在俄國也是全世界最大的淡水湖—貝加爾湖 (Baikal lake) 的湖底發現大量的甲烷水合物儲存。在從深度 1400 公尺上升的過程中，甲烷水合物的樣品在深度 372 公尺處開始分解。

5. 計算在貝加爾湖深度 372 公尺處的溫度。冰的熔化焓為 $6.01 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

計算過程：

答案：

地球上甲烷水合物的總量不低於 $5\cdot 10^{11}$ 公噸。

6. 當這麼大量的甲烷和空氣中的氧氣完全反應（燃燒）時，地球大氣的溫度將會上升多少度？甲烷的燃燒焓為 $889 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，地球上大氣的總熱容量 (heat capacity) 為 $4\cdot 10^{21} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

計算過程：

答案：

Name: _____ 學生代碼 (Student code): TPE- _____

問題二、光合作用之拆解－Hill 反應(7 分)

Question	1	2	3			4		5	6	Total
			a	b	c	a	b			
Points	1	2	2	2	3.5	1	2	3	2.5	19

在研究光合作用的歷史中，有許多突破性的實驗大大地增加了我們對這個複雜過程的認知。其中一個實驗是 1930 年代英國生物學家 Robert Hill 所進行。在本題中，我們考慮了一些他的數據以及更多最近完成的實驗數據。

1. 植物照光時，二氧化碳被還原為糖（以 $\{CH_2O\}$ 表示）且產生氧氣。寫出植物進行光合作用之全反應。

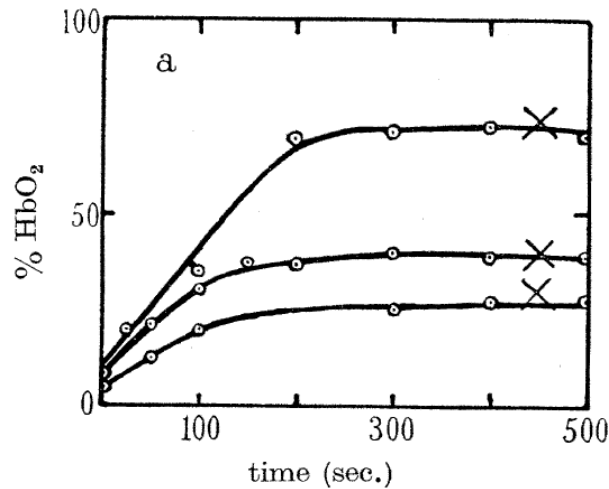
大部分的光合作用是在葉綠體中進行，葉綠體存在於植物的細胞中，內含葉綠素。Hill 在蔗糖水溶液中研磨樹葉而分離出葉綠體。不在細胞中之葉綠體即使在照光及 CO_2 存在下也無法產生氧氣。然而，當在葉綠體懸浮液中添加草酸鐵酸鉀 ($K_3[Fe(C_2O_4)_3]$)（含過量草酸鉀）時，Hill 發現即使沒有 CO_2 ，照光後也能產生氧氣。

2. Hill 的實驗能夠決定光合作用中氧氣的來源。寫出在植物細胞中的光合作用以及沒有細胞之葉綠體的光合作用中(Hill 反應)的氧化劑及還原劑之化學式。

天然光合作用		Hill 反應	
(氧化劑)	(還原劑)	(氧化劑)	(還原劑)

Name: _____ 學生代碼 (Student code): TPE- _____

Hill 利用肌肉之血紅素 (Hill 以 Hb 表示) 來測定釋出之氧氣量，因為所有生成的氧氣分子都會和 Hb 以 1:1 方式結合，生成 HbO₂。Hb 之初始濃度為 $0.6 \cdot 10^{-4}$ M。不同濃度之草酸鐵離子 (ferrioxalate) 對應之動力學曲線顯示於下圖中 (最上面的曲線之草酸鐵離子濃度為 $2.0 \cdot 10^{-4}$ M)。



Hill 發表之原始數據圖：縱軸(%HbO₂)為結合氧分子之血紅素(HbO₂)所佔的比例(相對於 Hb 之初始量)。圖中 "x" 號表示反應終了。

3. a. 根據上圖估計反應終了時，Fe / O₂之莫耳數比。不需考慮 Hb 中的鐵。
- b. 寫出 Hill 反應方程式，假設其反應產率極高。
- c. 利用下表之標準電極電位，決定 Hill 反應在 $T = 298$ K，氧氣壓力 1 mmHg，pH = 8 及其他物種為標準狀態濃度時的 Gibbs 自由能。此反應在這些條件下是否為自發性反應？

Half-reaction	E°, V
$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$	+1.23
$CO_2 + 4H^+ + 8e \rightarrow \{CH_2O\} + H_2O$	-0.01
$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$	+0.77
$Fe^{3+} + 3e \rightarrow Fe^0$	-0.04
$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} + e \rightarrow [Fe(C_2O_4)_3]^{4-}$	+0.05
$[Fe(C_2O_4)_3]^{4-} + 2e \rightarrow Fe + 3C_2O_4^{2-}$	-0.59

Name: _____ 學生代碼 (Student code): TPE- _____

a. 計算過程：

$$n(\text{Fe}) / n(\text{O}_2) =$$

b. 反應式：

c. 計算過程：

$$\Delta G =$$

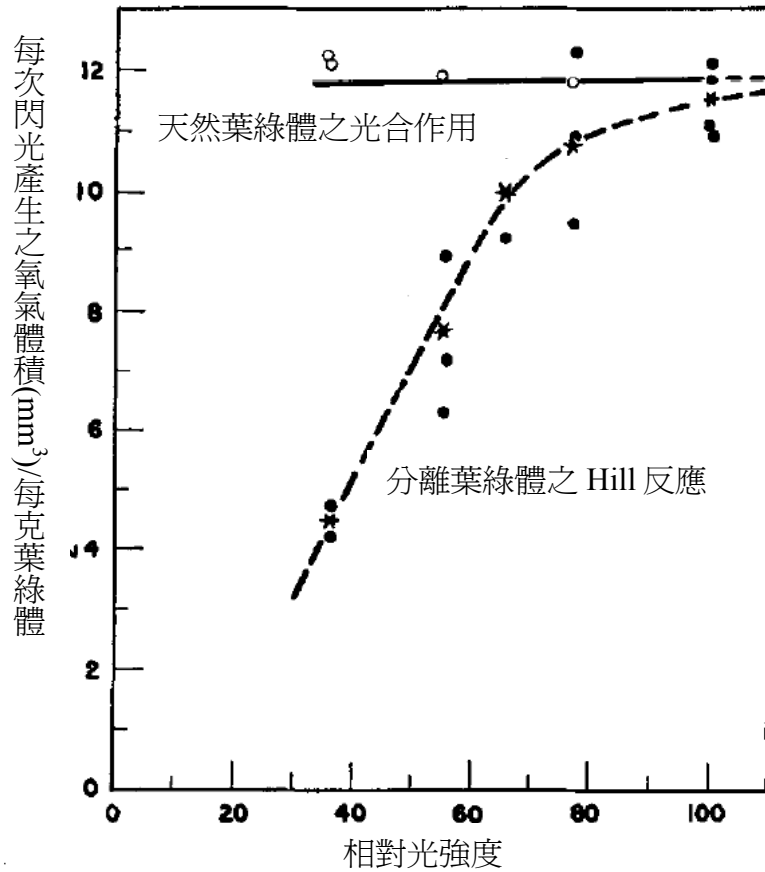
此反應為

Spontaneous(自發性)

not spontaneous(非自發性)

現在「Hill 反應」的名稱是指使用二氧化碳以外的任何氧化劑，在植物細胞或分離之葉綠體催化下所進行之水分子的光化學氧化反應。

在 1952 年的另一個實驗中，以酸性溶液之醌(quinone)作為氧化劑，照光激發綠藻 (*Chlorella algae*)葉綠體以啓動 Hill 反應。實驗數據如下圖所示。每克葉綠素，每一次閃光所產生氧氣體積（以 mm^3 表示，溫度為 10°C ，壓力為 740 mmHg ）對光的強度作圖（針對天然光合作用及分離之葉綠體各自作圖）。結果顯示，天然光合作用和 Hill 反應所產生之氧氣的最大產量相同。



摘錄自期刊之原始數據圖：比較天然光合作用，及使用分離之葉綠體進行 Hill 反應在不同光強度下，每克葉綠體產生的氧氣體積

4 a. 判斷光化學 Hill 反應在低及高的光強度照射之兩種情況下，對光強度之反應級數 (reaction order)。分別在下列三個選項中勾選一項。

反應級數：					
Low intensity(低強度光)			High intensity(高強度光)		
0	<input type="checkbox"/>	1	<input type="checkbox"/>	2	<input type="checkbox"/>

Name: _____ 學生代碼 (Student code): TPE- _____

b. Hill 反應達飽和極限時，欲生成每一個氧分子需有多少個葉綠素分子參與？
(葉綠素的分子量約為 900 Da)

計算過程：

$$n(\text{Chl}) / n(\text{O}_2) =$$

照光氧化還原反應之量子需求量(quantum requirement)定義為由還原劑轉移一個電子至氧化劑所需之光子的平均數目 (不一定為整數)。用入射光能量為 0.503 mJ/s 之單色光(波長為 672 nm)照射分離之葉綠體 2 小時，所產生之氧氣總體積為 47.6 mm³ (條件與第 4 小題相同)。

5. 計算 Hill 反應之量子需求量。

計算過程：

量子需求量：

6. 試由上述反應(第 2-5 小題)做出結論。針對下面每一個敘述勾選 **“Yes”** 或 **“No”**。

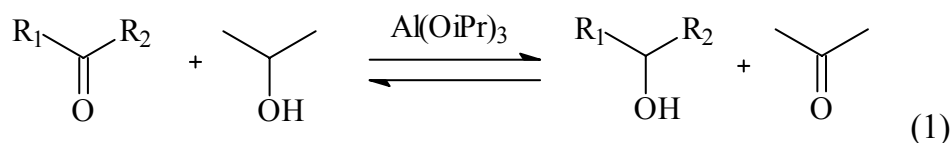
	Yes	No
在天然光合作用中，水的氧化和 CO ₂ 的還原是在不同的地方進行。		
在葉綠體中，O ₂ 係來自 CO ₂ 。		
在葉綠體中，水的氧化需照光。		
在葉綠體中，大部分的葉綠素都直接參與光化學反應生成 O ₂ 。		
在分離的葉綠體中，每吸收一個光子，就會造成一個電子的轉移。		

Name: _____ 學生代碼 (Student code): TPE- _____

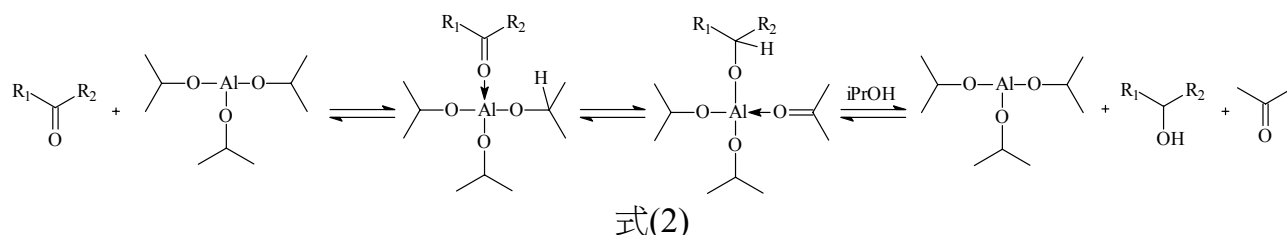
問題三、Meerwein-Schmidt-Ponndorf-Verley 反應

Question	1		2	3	4	Total
	a	b				
Marks	7	3	8.5	6	8	32.5

Meerwein-Schmidt-Ponndorf-Verley (MSPV) 反應可將酮類或醛類還原成醇。這個反應是以鋁或其他金屬的烷氧化物作為催化劑，以低分子量的醇(如異丙醇)還原酮的碳氧雙鍵，如式(1)。



MSPV 反應機制包含幾個步驟。首先酮類的羰基會與鋁烷氧化物錯合，然後所形成的錯合物進行分子內氫負離子(hydride)轉移反應，接著鋁金屬烷氧化物(aluminum alkoxide)和異丙醇進行烷氧基交換反應，如式(2)所示(簡潔起見，最後一步的烷氧基交換是以一個步驟表示)。



MSPV 反應為可逆反應，為了使反應平衡偏向產物，要添加過量的還原劑。某些情況下(例如還原芳香醛或酮類)，平衡常數非常大，可忽略逆反應。

下表列出一些室溫下為液態的化合物之標準熵(S°_{298})和標準生成焓($\Delta_f H^{\circ}_{298}$)，以及 1 bar 下的沸點(t_{vap})。

化合物	$\Delta_f H^{\circ}_{298}$, kJ/mol	S°_{298} , J/(mol·K)	t_{vap} , °C
丙酮	-248.4	200.4	56
異丙醇	-318.1	180.6	82
環己酮	-271.2	229.0	156
環己醇	-348.2	203.4	161

Name: _____ 學生代碼 (Student code): TPE- _____

1a. 在 $T = 298\text{K}$ 下，若要使產率達到 99% 以上，起始物異丙醇和環己酮的最小質量比為何？假設 a) 反應結束時達到平衡。b) 反應一開始時沒有任何產物存在。

計算或推導過程：

答案：

$$m(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}) : m(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}) =$$

1b. 下列哪個(或哪些)做法可提高環己醇的產率？

注意：選錯會倒扣。

提高溫度至 50°C 並進行回流。	
提高溫度至 60°C ，使丙酮揮發。	
在反應混合物中添加乙醇	
在反應混合物中添加乙醛	

2. 通常 MSPV 反應的速率決定步驟是氫負離子的轉移反應，或者是氫負離子轉移後進行的鋁金屬烷氧化物之醇解反應。根據式(2)提出的反應機制，分別推導這兩種情況得出的反應速率式（以酮類、異丙醇、催化劑的濃度表示），並決定此兩種情況之反應速率式對於各反應物和催化劑來說各是幾級反應。

此處假設所有先於速率決定步驟的每一步都是快速的可逆反應(需要的話可假設平衡)。推導時使用以下代號：酮類=A，異丙醇=B、催化劑=C。你可任意決定中間產物的代號。

Name: _____ 學生代碼 (Student code): TPE- _____

速率決定步驟是氫負離子轉移反應的情況

推導過程：

反應速率定律式

$r =$

答案：

對酮類(carbonyl compound)之反應級數= _____

對異丙醇(isopropanol)之反應級數= _____

對催化劑(catalyst)之反應級數= _____

速率決定步驟是鋁金屬烷氧化物和異丙醇進行烷氧基交換的情況

推導過程：

反應速率定律式

$r =$

答案：

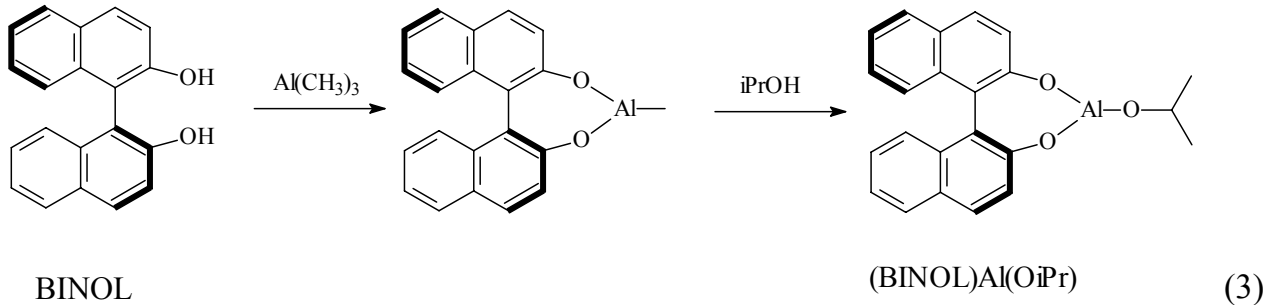
對酮類(carbonyl compound)之反應級數= _____

對異丙醇(isopropanol)之反應級數= _____

對催化劑(catalyst)之反應級數= _____

Name: _____ 學生代碼 (Student code): TPE- _____

MSPV 反應若使用有掌性的催化劑，就可得到掌性的醇類。例如，Campbell 研究群曾使用有掌性的 BINOL (2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphtyl)、三甲基鋁，以及異丙醇混合形成的(BINOL)Al(OiPr)化合物作為掌性催化劑，如式(3)：



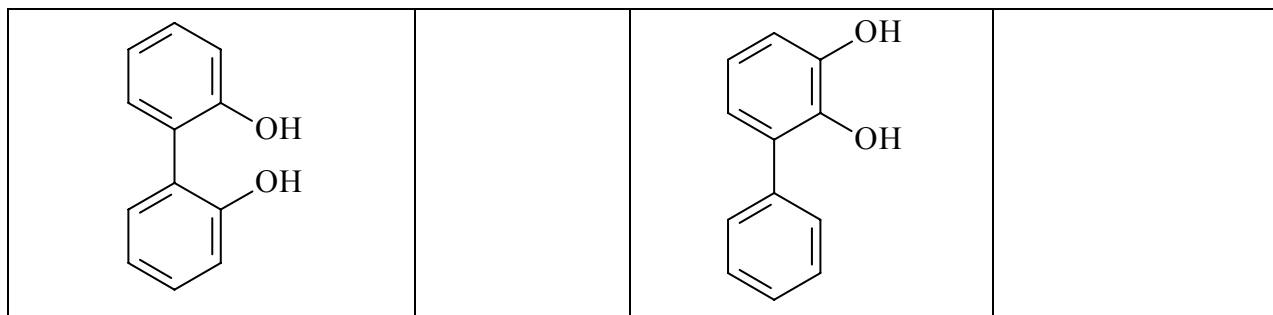
BINOL 會有掌性，是因為兩個萘環之間的碳-碳單鍵旋轉時有立體阻礙。BINOL 在室溫下可維持穩定的掌性，但在高溫下會因碳-碳單鍵旋轉而消旋。

3. 在室溫下，下列哪些酚類會形成穩定的鏡像異構物，可用來合成上述這種掌性催化劑？在對的選項打勾。

注意：選錯有倒扣。

化合物	可使用	化合物	可使用

Name: _____ 學生代碼 (Student code): TPE- _____



4. 鏡像異構物過量值(*Enantiomeric excess, ee*)可用來定量掌性化合物的鏡像純度。
ee 的定義為混合的鏡像異構物中，R 型和 S 型之濃度差除以濃度和，如下式：

$$ee = \frac{[R] - [S]}{[R] + [S]}$$

純 R 型的 *ee* 值=1，外消旋混合物(*racemic mixture*)的 *ee* 值為 0。

當使用純的鏡像異構物(BINOL)Al(OiPr)作為催化劑還原 α -溴化苯乙酮(α -bromoacetophenone, $C_6H_5COCH_2Br$)時，產物的 *ee*=81%。若使用 *ee*=50%的催化劑，則產物的 *ee* 為何？注意：計算時須寫出推導過程。

Derivation:

推導過程：

答案：

ee =

Name: _____ 學生代碼 (Student code): TPE- _____

問題四、簡單的無機實驗 (6 points)

Question	1	2	3	Total
Marks	5	12	7	24

含金屬 **X** 的無色晶體固體化合物 **A**，極易溶於水。**A** 常用來作為分析試劑，在鹼性條件下，會形成含氧 6.9 % (質量%) 的二元化合物 **B**。當 **A** 被加熱分解時，會損失 36.5% 的質量。

1. 判斷金屬 **X** 和化合物 **A**、**B** 各為何。

計算或推導過程：

X = _____ **A** = _____ **B** = _____

2. 當加入一些硫代硫酸鈉到 **A** 的溶液時，其顏色立即變成紅色，然後變成紅褐色，幾分鐘後，產生深棕色的沉澱物 **C** (反應 1)。沉澱物上方溶液是無色的。

在空氣中加熱 **C** 至 600°C 時，會得到 **X** 的灰色粉末(反應 2)，秤重顯示 1.10 g 的 **C** 可得 0.90 g 的 **X**。

在真空中加熱 **C** (反應 3)，則會生成一氣體，此氣體可被氫氧化鈣懸浮溶液吸收(反應 4)。

將過氯酸鉬溶於 0.1 M 的過氯酸溶液達飽和，並將沉澱物 **C** 儲存於此溶液中。長時間後，沉澱物的顏色看來變得較淺，但若儲存在含飽和過氯酸鎂之 0.1 M 的過氯酸溶液中，則不會得到這樣的效果。**C** 是什麼？寫出平衡的反應式 (1 - 4)。

Name: _____ 學生代碼 (Student code): TPE- _____

計算或推導過程：

C = _____

反應式(1 - 4)：

3. 若將沉澱物 **C** 儲存在含有過量 **A** 的溶液中，它會轉化成 **D**，其顏色變為黃色。若將鉍離子加到此溶液中，會產生白色沉澱，和 **D** 形成混合物。已知 **D** 含 77.5% (質量%) 的 **X**，判斷 **D** 的化學式，並寫出形成 **D** 的平衡反應式。

計算或推導過程：

D = _____

反應式：

Name: _____ 學生代碼 (Student code): TPE- _____

問題五、簡單估計石墨烯的性質

Question	1		2	3	Total
	a	b			
Marks	2	2.5	4	5.5	14

石墨烯是單層碳的二維物質，而石墨則是許多片石墨烯層層相疊而成，如下圖 1。早年一般認為石墨烯的結構並不穩定。2004 年 Andrey Geim 和 Konstantin Novoselov 首次成功製造出石墨烯的樣品，因此獲得 2010 年的諾貝爾獎。

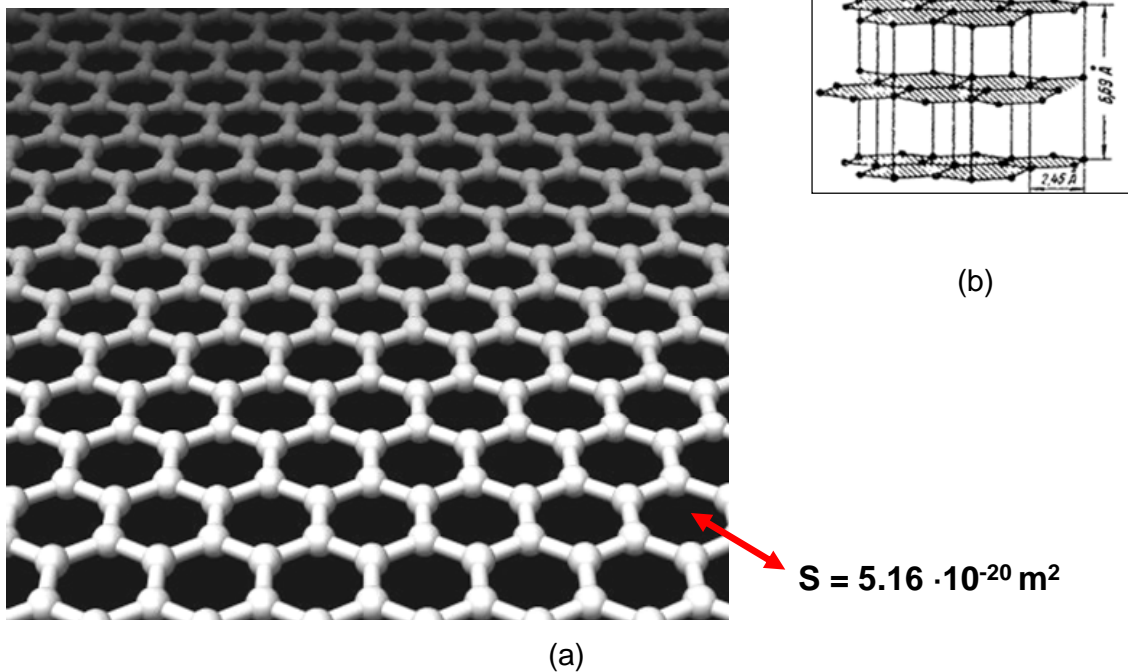


圖 1. (a) 石墨烯的結構。碳原子(圓球)排成六角形結構。每個六角形內部的面積為 $5.16 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ 。(b) 石墨的晶體結構。此圖畫出三層石墨烯。

石墨烯的實驗研究仍相當受限，因為大量合成石墨烯仍深具挑戰性。因此有關石墨烯的許多性質都是靠估計而來。通常我們缺乏足夠的資訊來進行嚴謹的計算，所以必須做一些假設，並忽略不重要的因子。本題中你要估計的是石墨烯的吸附性質。

Name: _____ 學生代碼 (Student code): TPE- _____

1a. 計算石墨烯的比表面積(單位 m^2/g)。(此處假設石墨烯沒有附著在任何固體或液體物質上。)

計算過程

答案：

比表面積 $S =$ _____ m^2/g

下圖 2 顯示氮氣分子吸附在石墨表面的排列方式。假設氮氣吸附在石墨烯表面上時也是同樣的排列方式。

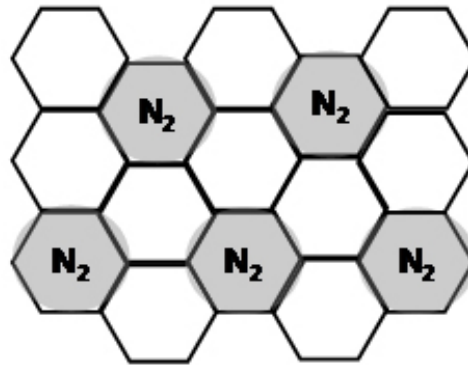


圖 2. 氮氣分子(灰色圓形)吸附於石墨表面的排列方式

1b. 計算每克石墨烯可吸附的氮氣克數(m_{N_2})。(此處假設石墨烯是放置在一個固體基座上。)另外，計算原本吸附在 1g 的石墨烯上的氮氣全部脫離石墨烯後所佔據的氣體體積(V_{N_2})。(P = 1 bar, T = 298K)

計算過程

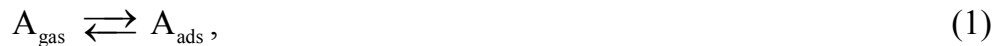
答案：

$m_{\text{N}_2} =$ _____ g

$V_{\text{N}_2} =$ _____ .

Name: _____ 學生代碼 (Student code): TPE- _____

吸附反應可視為化學平衡反應，如式 1：



其中 A_{gas} 表示氣相的分子 A， A_{ads} 表示吸附在某表面上的分子 A。

當表面所吸附的分子數量不多時，吸附反應的平衡常數 K 是表示為每 m^2 表面所吸附的氣體分子莫耳數，和氣體分壓的比值，如下式：

$$K = \frac{n_{A_{\text{ads}}} (\text{mol}/\text{m}^2)}{p_{A_{\text{gas}}} (\text{bar})}$$

石墨烯的吸附特性可用一般**石墨**的吸附反應數據來估計。平均來說，任何分子吸附在石墨烯上的吸附焓(式 1 之 ΔH^0)，是同種分子吸附在**石墨**上之吸附焓的 90%。分子吸附在石墨表面上時，鍵結較強，這是因為分子也會同時與石墨表面下方數層的石墨烯作用，因此吸附焓較負。此處假設石墨烯和石墨兩種吸附反應的標準反應熵一樣大。

2. $T=293 \text{ K}$ 時， CCl_4 吸附在**石墨**表面的吸附焓 = -35.1 kJ/mol 。此時當 CCl_4 的分壓 $p(\text{CCl}_4) = 6.6 \cdot 10^{-5} \text{ bar}$ 下，達平衡時每 m^2 **石墨**表面吸附 $2.0 \cdot 10^{-7}$ 莫耳 CCl_4 。

計算當 CCl_4 的分壓 $p(\text{CCl}_4) = 10^{-4} \text{ bar}$ 時，每 g 石墨烯會吸附幾莫耳 CCl_4 ？(此處假設石墨烯是放在一層固體基座上，並且 CCl_4 吸附在石墨烯表面時，下方的基座不會影響吸附焓的大小。)

計算過程

答案：

CCl_4 莫耳數： $n(\text{CCl}_4) = \underline{\hspace{2cm}}$

Name: _____ 學生代碼 (Student code): TPE- _____

石墨烯可做為敏銳的氣體偵測器。只要每 cm^2 的石墨稀表面上有超過 10^9 個待測氣體分子吸附，就會造成夠大的石墨烯電阻變化，因而可偵測到環境中特定的氣體分子。

3. 計算在大氣壓力(1 atm)下， $T=293\text{K}$ 時，石墨烯偵測器所能偵測到乙烷的最低含量，以莫耳百分比(mol.%)表示。此處假設空氣分子不會干擾乙烷的吸附。

烷類吸附在石墨表面的實驗數據如下圖 3。

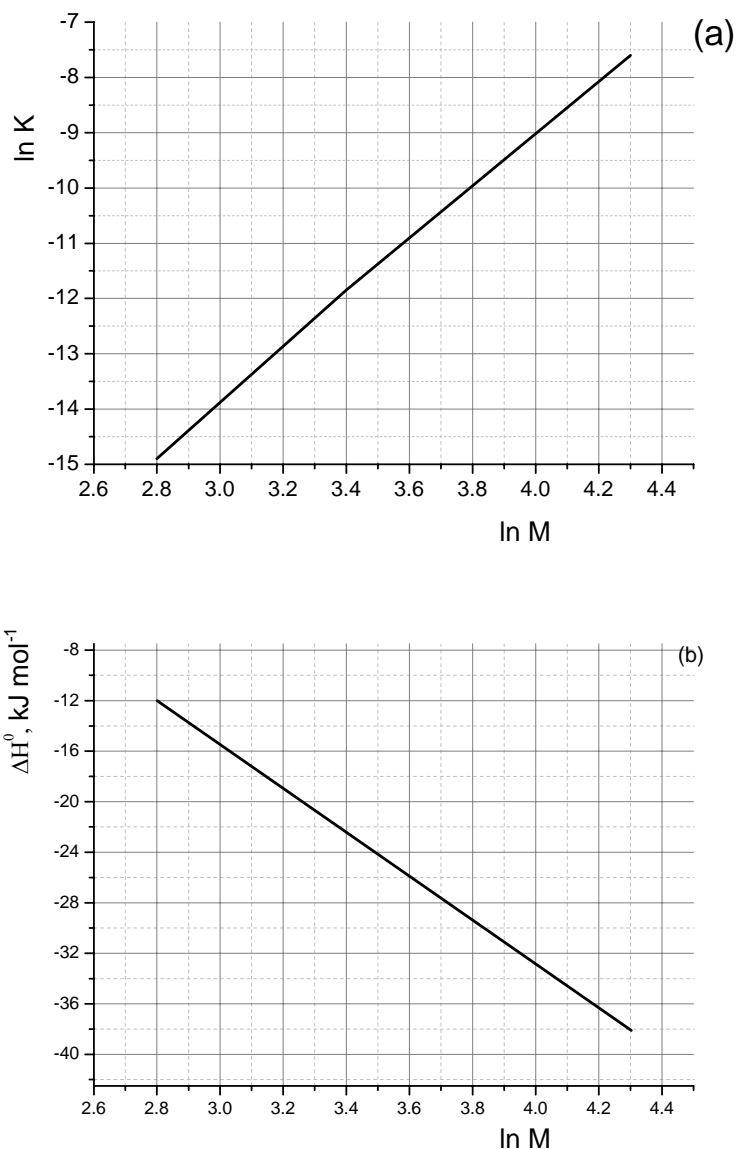


圖 3：烷類吸附在石墨表面的熱力學性質。(a) $\ln K$ 對 $\ln M$ 作圖 (K 為吸附反應平衡常數， M 為烷類分子量) (b) 石墨的吸附焓(ΔH^0)對 $\ln M$ 作圖。此處假設(a)與(b)都是線性關係。

Name: _____ 學生代碼 (Student code): TPE- _____

計算過程：

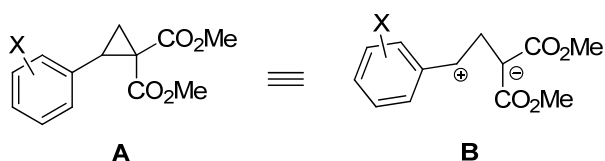
答案：乙烷偵測極限之莫耳百分比= _____ mol.%

Name: _____ 學生代碼 (Student code): TPE- _____

問題 6、簡單、有趣的環丙烷分子

Question	1	2	3	Total
Marks	8	22	70	100

當環丙烷分子之相鄰的兩個碳上分別具有電子予體 (donor) 和電子受體 (acceptor) 的取代基時(如化合物 A)，會表現出具有 1,3-正、負電荷 (1,3-zwitterion，如化合物 B) 的高反應性。

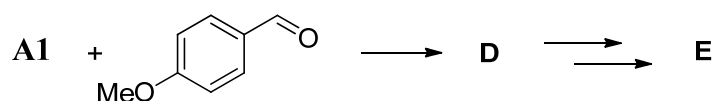


因此，**A1** 分子 (X = 4-OMe) 在路易士酸催化下，可以與親核試劑 1,3-二甲氧基苯進行三員環的開環反應得到產物 C。

1. 畫出 C 的結構式

C 的結構式：

A1 分子可參與環加成反應 (cycloadditions)、環化反應 (annulations)、寡合反應 (oligomerizations)、以及其他反應。因此，**A1** 可以與 4-甲氧基苯甲醛進行 [3+2]-環加成反應得到五員環產物 **D**。**D** 可以進一步進行脫羧酸基反應 (decarboxylation)，將所有羧酸基 (carboxylic groups) 移除之後得到產物 **E** (C₁₈H₂₀O₃)，且 **E** 分子具有一個對稱平面。

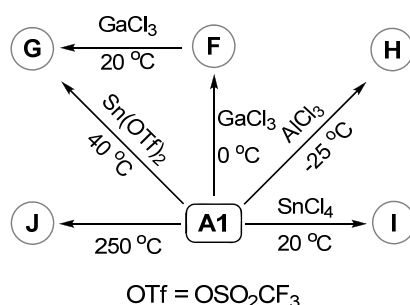


Name: _____ 學生代碼 (Student code): TPE- _____

2. 畫出 **D** 和 **E** 的結構，並分別指出 **D** 和 **E** 上面之取代基的相對立體化學關係。

D	E

另外，此 **A** 類型化合物可在只有催化劑作用下、或都沒有其他試劑的條件下，進行多種轉化反應 (transformations)，下圖列出 **A1** 分子的一些典型轉化反應：



化合物 **F-J** 的結構可由一系列的物理和化學數據來決定，請看表一、以及下列的描述：

- F**、**G** 和 **A1** 具有相同的分子式。
- G** 為最穩定的立體異構物 (stereoisomer)。
- H** 和 **I** 互為結構異構物。
- H** 為單一的立體異構物 (diastereomer)，且具有一個 C_2 對稱軸 (即該分子以對稱軸旋轉 180 度後與原分子相同)。
- I** 為兩個立體異構物 (diastereomer) 的混合物。
- J** 為具有萘環的化合物。

在合成 **I** 的反應過程中，需有兩個 **A1** 分子反應，其中一個 **A1** 分子具有與 **B** 分子相同的化學反應性，而另一個 **A1** 分子則不同，而且後面這個 **A1** 分子的化學反應性與環丙烷 **A2** [$X = 3,4,5-(MeO)_3$] 相同，**A2** 分子進一步在 $SnCl_4$ 的作用下可以得到 **K**，**K** 為兩個立體異構物的混合物，且主產物具有中心對稱 (center of symmetry)。類似的化學反應性也可在 **A2** 和 **G** 的加成反應中被觀察到，在 $Sn(OTf)_2$ 的催化下可以產生 **L** 化合物。有關 **K** 和 **L** 的資訊請看表一。



Name: _____ 學生代碼 (Student code): TPE- _____

表一：A1 和化合物 F-L 的資訊

	Ratio of the number of hydrogen-containing groups					Empirical formula
	Non-aromatic				Aromatic	
	CH	CH ₂	CH ₃	OH	CH	
A1	1	1	1+1+1	0	2+2	(C ₁₄ H ₁₆ O ₅) _n
F	1	1	1+1+1	0	2+2	(C ₁₄ H ₁₆ O ₅) _n
G	1+1+1	0	2+1	0	2+2	(C ₁₄ H ₁₆ O ₅) _n
H	1	1	1+1+1	0	2+2	(C ₁₄ H ₁₆ O ₅) _n
I	1+1+1	1+1	2+1+1+1+1	0	2+2+1+1+1	(C ₁₄ H ₁₆ O ₅) _n
J	0	0	1+1	1	1+1+1+1+1	(C ₁₃ H ₁₂ O ₄) _n
K	1+1	1	2+1+1+1	0	1	(C ₁₆ H ₂₀ O ₇) _n
L	1+1+1+1+1	1	2+2+1+1+1+1	0	2+2+1	(C ₅ H ₆ O ₂) _n

3. 寫下化合物 F-J、K 的主要產物、以及 L 的結構式。

F	G
H	I

Name: _____ 學生代碼 (Student code): TPE- _____

J	K (主要產物)
L	

Name: _____ 學生代碼 (Student code): TPE- _____

問題七、多變化的過錳酸根滴定法 (8 points)

Quest.	1	2	3				4	5		Total
			a	b	c	d		a	b	
Marks	2	2	4	2	2	6	7	7	2	34

許多還原劑的定量，可用過錳酸根離子在鹼性條件下，還原成錳酸根離子之滴定來決定。

1. 寫出用過錳酸根滴定甲酸根之離子反應式，滴定反應在含 $\sim 0.5 \text{ M NaOH}$ 的水溶液中進行。

在鹼性條件下的過錳酸根滴定法，經常加入鋇離子鹽類，用以產生 BaMnO_4 沉澱。

2. 哪些錳酸根離子的氧化還原反應，會被添加鋇鹽而抑制？寫出任一反應之平衡反應式。

將 $10.00 \text{ mL } (V_{\text{Mn}})$, $0.0400 \text{ M } (c_{\text{Mn}})$ 的 KMnO_4 溶液置於 3 個燒杯 A, B, C 中，分別進行不同的反應。

3. 燒杯 A：加入含有未知量的巴豆酸 (crotonic acid, CA)； $\text{CH}_3\text{-CH=CH-COOH}$ (m_{CA}) 溶液，並加入鹼液和硝酸鋇(均過量)，讓混合物反應 45 分鐘。已知在此實驗條件下，每個巴豆酸分子會失去 10 個電子。CA 的莫耳質量是 86.09 g/mol 。

a) 寫出總反應的平衡離子方程式。

上述反應完成後，再加入 $8.00 \text{ mL } (V_{\text{CN}})$, $0.0100 \text{ M } (c_{\text{CN}})$ 的氰化鉀溶液。這會導致下列反應：



此時將 BaMnO_4 沉澱物過濾出，濾液中過量的氰根離子用 $0.0050 \text{ M } (c_{\text{Ag}})$ 的 AgNO_3 溶液滴定，直到看見沉澱物生成。注意： CN^- 和 CNO^- 均為鹵素離子的類似物，但 CNO^- 不會和銀離子形成沉澱。

Name: _____ 學生代碼 (Student code): TPE- _____

b) 寫出最初添加銀離子到氰根離子溶液時，形成的錯合物的分子式(形成沉澱物前)。

c) 寫出沉澱物的分子式。

d) 計算巴豆酸的含量(用 mg 為單位)，若達到滴定終點，共使用 5.40 mL (V_{Ag}) 的銀鹽溶液。

計算及答案：

Name: _____ 學生代碼 (Student code): TPE- _____

4. 燒杯 B：加入另一巴豆酸樣本(不同濃度)和過量的鹼液。此樣本不含鋇鹽。加入過量的 KI 作為還原劑 (而不是氰化物)。將混合物再酸化，所生成的碘可用 0.1000M (c_S) 的硫代硫酸鈉溶液滴定定量。到達終點時，使用 4.90 mL (V_{S1}) 的滴定劑。

計算巴豆酸的含量(用 mg 為單位)。

計算及答案：

5. 燒杯 C：加入含二價錫之樣品，將溶液調至弱鹼性。二價錫完全氧化成 Sn(OH)_6^{2-} ，同時有一過錳酸鹽還原產物沉澱。此沉澱物被分離、水洗、在 250°C 乾燥後稱重，(不含水的沉澱物為 Mn_xO_y 之二元化合物，質量(m_{prec}) 為 28.6 mg)。將此沉澱物完全溶解在含過量碘化鉀的硫酸溶液中。所生成的碘用 0.1000M (c_S) 的硫代硫酸鈉溶液滴定定量。到達終點時，使用 2.50 mL (V_{S2}) 的硫代硫酸鈉溶液。

Name: _____ 學生代碼 (Student code): TPE- _____

a) 判斷 x 和 y。寫出沉澱反應。

計算或推導過程：

沉澱反應

b) 計算樣品中的錫的含量（用 mg 為單位）

計算過程：

Name: _____ 學生代碼 (Student code): TPE- _____

問題 八、古菌的獨特生命

Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9		Total
									a	b	
Marks	2	7	3	8	4	4	5	4	3	5	45

古菌 (Archaea) 又稱為古細菌 (Archaeobacteria)，是一種單細胞微生物，在分子層面上與細菌和真核細胞有很大的差異。

有些古菌的主要能量來源，是由酵素催化甲胺和水進行反應而來。在一個特別實驗中，科學家使用碳十三標記的甲胺 ($^{13}\text{CH}_3\text{NH}_2$) 作為唯一的營養物，在無氧且中性 (pH 7) 的條件下進行培養，他們發現有二種氣體 **A** 和 **B** 的混合物產生，且莫耳比例為 1 比 3，平均氣體密度為氫氣的 12 倍。

1. 計算混合物裡氣體 **A** 和 **B** 的體積分率 (volume fractions)，以百分比 % 表示。

--

2. 決定 **A** 和 **B** 的分子式 (注意：此氣體混合物不含氮原子)。

推導過程：	
A	B

3. 寫出上述酵素催化有碳十三標記的甲胺 ($^{13}\text{CH}_3\text{NH}_2$) 和水的平衡全反應式。

--

Name: _____ 學生代碼 (Student code): TPE- _____

在很多古菌中發現它們的酵素都含有一個特殊的胺基酸單元 **X**，以下是有關 **X** 的描述：

- 由 4 種元素之原子所組成
- 其中氧元素的質量佔全部分子量的 18.8 %
- 在進行轉譯時，有單一且個別的 tRNA 能將它載入蛋白質的生合成裡。

L-lysine 胺基酸 (結構顯示在下頁的反應式中) 是古菌生合成 **X** 的前驅物，**X** 的所有碳和氮原子都是由兩個 *L*-lysine 胺基酸衍生而來。為瞭解 **X** 的詳細生合成過程，具有不同同位素的 *L*-lysine 被用來進行研究，實驗的結果如下面的表格所示：

不同同位素組成的 <i>L</i> -lysine	接到 tRNA 時， X 部分 [RCH(NH ₂)CO] 的分子量，以 g/mol 表示
正常 (所有的碳都是 ¹² C、氮都是 ¹⁴ N)	238
所有的碳都是 ¹³ C、氮都是 ¹⁵ N	253
只有 ε-胺基的氮有 ¹⁵ N 標示	239

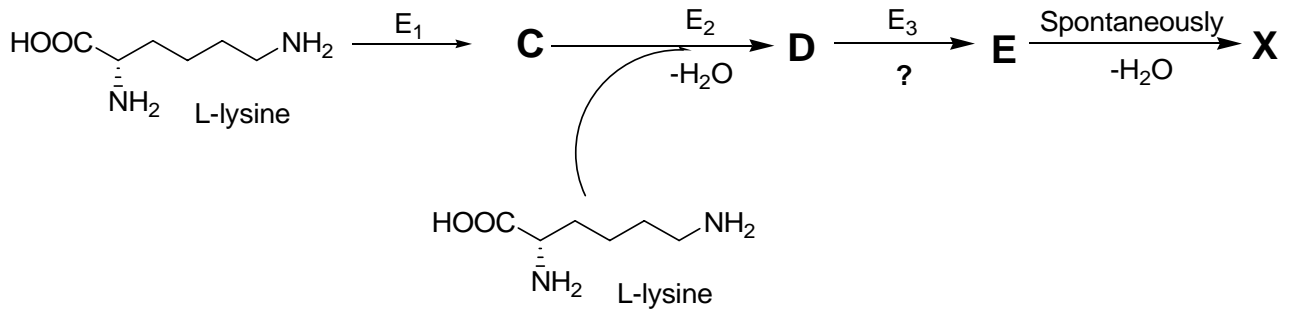
4. 決定 **X** 的分子式。

計算過程：

X 的分子式：

Name: _____ 學生代碼 (Student code): TPE- _____

下列反應式表示古菌中 **X** 的生合成 (E_1 - E_3 為酵素)：



在第一步反應中，lysine 先轉變成另一結構異構物 **C** (也是一種 α -amino acid)；化合物

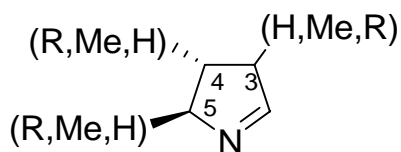
D 含有一個胜肽鍵；化合物 **E** 含有一個甲醛基 [formyl group, $\begin{matrix} \text{O} \\ \text{—C—} \\ \text{H} \end{matrix}$]。上列反應式裡所有的反應係數都是 1。

5. 寫下 **C**、**D** 和 **E** 的分子式 (包括計算過程)。另外，從下列反應類型中勾選出 E_3 是催化哪一種反應類型。

計算過程：		
C 的分子式：	D 的分子式：	E 的分子式：
<input type="checkbox"/> 氧化去氨反應 Oxidative deamination; <input type="checkbox"/> 去羧酸基反應 Decarboxylation; <input type="checkbox"/> 分子間去氨反應 Intermolecular deamination; <input type="checkbox"/> 羥基化反應 Hydroxylation; <input type="checkbox"/> 胜肽鍵水解反應 Peptide bond hydrolysis.		

Name: _____ 學生代碼 (Student code): TPE- _____

X 分子含有下列的環狀部分：



R 是一個大的取代基 (分子量大於 100 g/mol)，第四和第五碳原子是掌性中心，但第三個碳原子不是掌性中心，五圓環上的每一個碳原子都至少連接一個氫原子，且每個取代基 (H, Me, and R) 只能出現一次。

6. 寫出三個取代基 H, Me, and R 個別連接的位置。

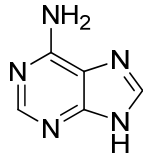
推導過程：

7. 畫出化合物 **C** 與 **X** 的分子結構，並且仔細標示所有的立體化學，其中將 **X** 的每個掌性中心都須標示 *R* 或 *S* (注意：從 **C** 反應至 **X** 的過程中，掌性中心都沒有受到影響)。

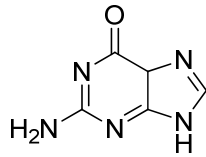
C	X

Name: _____ 學生代碼 (Student code): TPE- _____

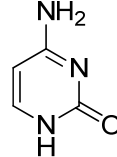
在古菌的蛋白質轉譯中，只有一個密碼子(codon)會轉譯出 X 胺基酸。此密碼子包含的含氮鹼基總共有兩個環外胺基和三個環外氧原子。RNA 中的四種鹼基結構如下圖：



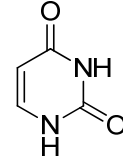
adenine



guanine



cytosine



uracyl

8. 在底下空格內寫出這個(對應 X 胺基酸的)密碼子中，各種鹼基的數目。注意：每行只要勾選一個空格！

推導過程：

含氮鹼基	在此密碼子中鹼基的數目				
	1 個	2 個	3 個	0 或 1 個	1 或 2 個
A					
C					
G					
U					

Name: _____ 學生代碼 (Student code): TPE- _____

下列 mRNA 序列片段可以轉譯出一段古菌蛋白質胜肽鏈。此序列含有對應到 **X** 胺基酸的密碼子。

5'...AAUAGAAUUAGCGGAACAGAGGGUGAC...3'

9a. 使用題目最後所附的遺傳密碼表，對此 mRNA 序列片段進行轉譯，請問此胜肽鏈含有幾個胺基酸單元？

胺基酸單元數=_____

9b. 依序由 N 端至 C 端將此 mRNA 序列片段轉譯出的胺基酸名稱填入方格中。(注意：此序列含有的 **X** 胺基酸不只一個。此外，下列方格數目會超過此胺基酸序列的單元數。如果某位置有多種可能的胺基酸，請填在同一個格子中，並以「/」分隔。如果轉譯停在某個位置，寫下「Stop」，右邊剩下的方格留白。)

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Name: _____ 學生代碼 (Student code): TPE- _____

(a) RNA 密碼子對應的二十種胺基酸

第二個鹼基

	U	C	A	G	
U	Phe	Ser	Tyr	Cys	U
	Phe	Ser	Tyr	Cys	C
	Leu	Ser	STOP	STOP	A
	Leu	Ser	STOP	Trp	G
C	Leu	Pro	His	Arg	U
	Leu	Pro	His	Arg	C
	Leu	Pro	Gln	Arg	A
	Leu	Pro	Gln	Arg	G
A	Ile	Thr	Asn	Ser	U
	Ile	Thr	Asn	Ser	C
	Ile	Thr	Lys	Arg	A
	Met(star t)	Thr	Lys	Arg	G
G	Val	Ala	Asp	Gly	U
	Val	Ala	Asp	Gly	C
	Val	Ala	Glu	Gly	A
	Val	Ala	Glu	Gly	G

第三個鹼基

Amino-acid abbreviations:

- Ala = Alanine
- Arg = Arginine
- Asn = Asparagine
- Asp = Aspartic acid
- Cys = Cysteine
- Glu = Glutamic acid
- Gln = Glutamine
- Gly = Glycine
- His = Histidine
- Ile = Isoleucine
- Leu = Leucine
- Lys = Lysine

- Met = Methionine
- Phe = Phenylalanine
- Pro = Proline
- Ser = Serine
- Thr = Threonine
- Trp = Tryptophan
- Tyr = Tyrosine
- Val = Valine

Name: _____ 學生代碼 (Student code): TPE- _____

Group	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Period																		
1	1 H 1.008																	2 He 4.0026
2	3 Li 6.94	4 Be 9.0122											5 B 10.81	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180
3	11 Na 22.990	12 Mg 24.305											13 Al 26.982	14 Si 28.085	15 P 30.974	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.948
4	19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.38	31 Ga 69.723	32 Ge 72.63	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.798
5	37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.96	43 Tc [97.91]	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
6	55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	* 71 Lu 174.97	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 [208.98]	85 At [209.99]	86 Rn [222.02]
7	87 Fr [223.02]	88 Ra [226.03]	** 103 Lr [262.11]	104 Rf [265.12]	105 Db [268.13]	106 Sg [271.13]	107 Bh [270]	108 Hs [277.15]	109 Mt [276.15]	110 Ds [281.16]	111 Rg [280.16]	112 Cn [285.17]	113 Uut [284.18]	114 F1 [289.19]	115 Uup [288.19]	116 Lv [293]	117 Uus [294]	118 Uuo [294]
*Lanthanoids			* 57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm [144.91]	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		
**Actinoids			** 89 Ac [227.03]	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np [237.05]	94 Pu [244.06]	95 Am [243.06]	96 Cm [247.07]	97 Bk [247.07]	98 Cf [251.08]	99 Es [252.08]	100 Fm [257.10]	101 Md [268.10]	102 No [269.10]		