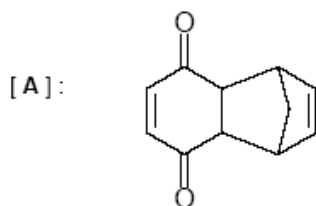


2004 第 36 屆國際化學奧林匹亞競賽試題 參考題解與評分標準 (續)

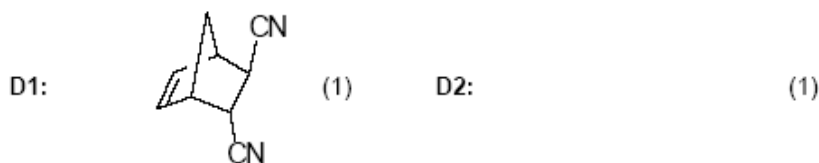
方泰山 邱愛菁
國立臺灣師範大學 化學系

理論題 6：狄爾士-阿爾德反應 (Diels-Alder Reactions)

6.1 A 結構 (2分)



6.2 D1 與 D2 結構 (2分)



或者，以下結構亦正確：



提示：兩化合物為對掌體 (enantiomers)

6.3 B 之正確結構 (六擇一) (4分)

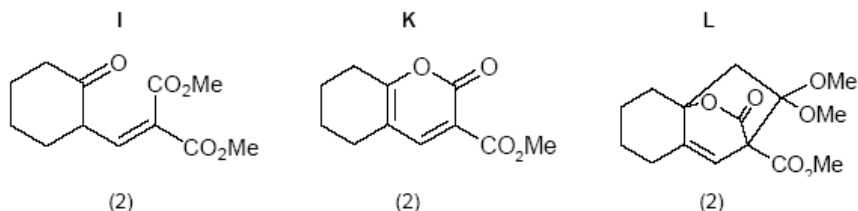
1 2 3 4 5 6

提示：狄爾士-阿爾德反應所得之產物具內-立體化學 (endo-stereochemistry) 性質。優勢構形 (configuration) 為題目 6.2 之結構 C。結構 C 的特點為兩氫原子與雙環系統之 CH_2 -橋 (CH_2 -bridge) 位於環的同一邊。六個立體異構物只有結構 1 與 2 具內-立體化學 (endo, endo- stereochemistry) 性質。其他異構物至少有一外-構形 (exo-configuration)。結構 1 之三環所形成之 U 形 (U shaped) 結構，相對於結構 2 之 Z 形 (zig-zag) 結構，立體障礙較大。

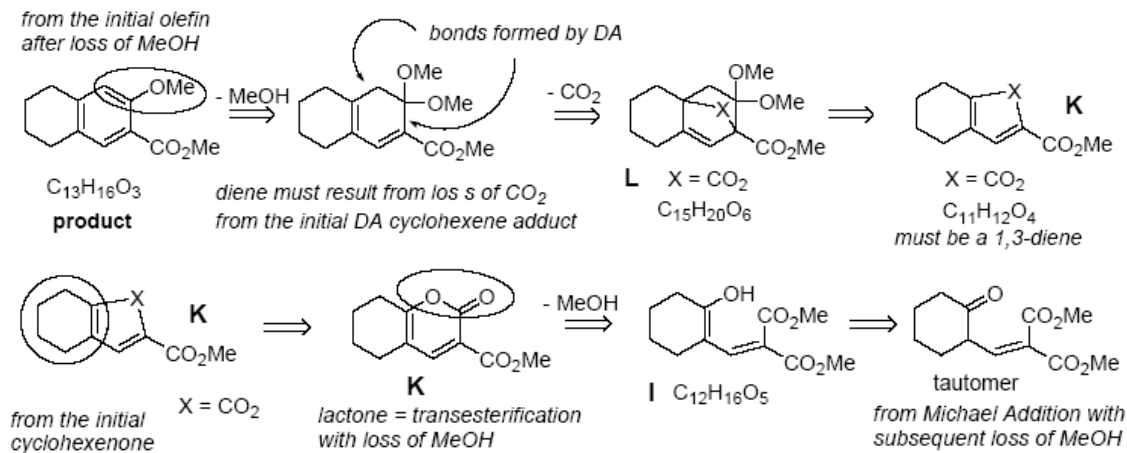
6.4 回答有關狄爾士-阿爾德反應的問題 (6 分)

	是	否	無法判定
狄爾士-阿爾德反應為可逆反應	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
原先反應中，B 的形成為熱力學控制 (thermodynamically controlled)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
熱力學上，B 較 E 穩定	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
熱力學上，E 較 F 不穩定	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
G 為 B 的對掌體 (enantiomer)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
熱力學上，G 較 F 穩定	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

6.5 I、K、L 的結構 (6 分)

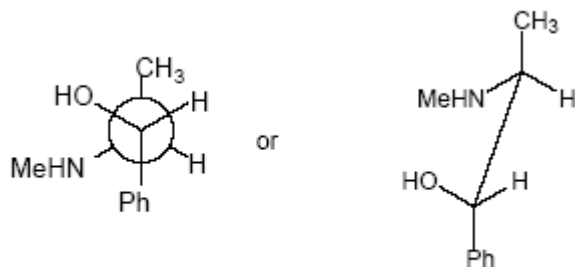


提示：



本大題總藍分：20(100%)，平均得分：10.1 (50.4%)，成績分佈圖：

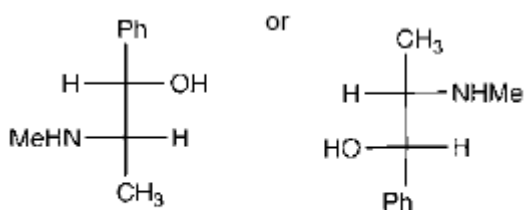
7.3 化合物 1 的紐曼 (Newman) 或透視 (Sawhorse) 表示法 (1 分)



(Me = CH₃)

答對一立體中心，得 0.5 分

化合物 1 的費雪 (Fisher) 表示法 (2 分)



(Me = CH₃)

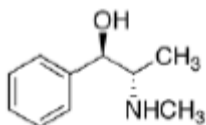
答對一立體中心，得 1 分。任一表示法，只要正確指出立體中心，即可得分。

7.4 標示一平衡反應式之氧化數與化合物 2 的立體結構 (4 分)



化合物 2 的立體結構配 1 分，平衡式配 1 分，氧化數配 2 分 (每一氧化數配 0.5 分)

7.5a) 化合物 3 的立體結構 (2 分)



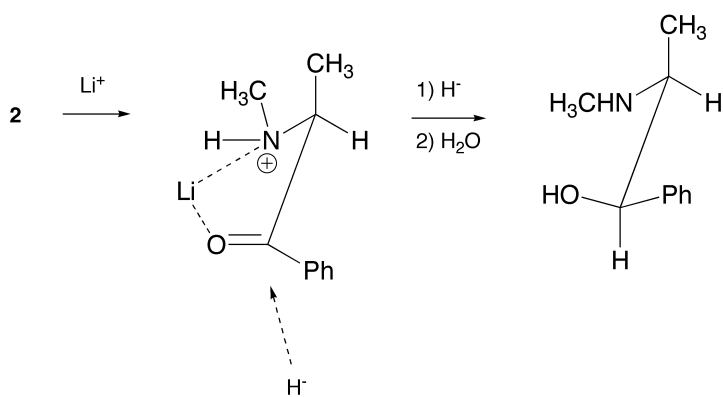
正確化學式得 1 分，正確立體結構得 2 分。

7.5b) 有關異構物的敘述：〈2分〉

	是	否
1 和 3 為立體 (stereo) 異構物	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
1 和 3 為對掌體 (enantiomers)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
1 和 3 為非鏡像異構物 (diastereomers)	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
1 和 3 為構形 (conformational) 異構物	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

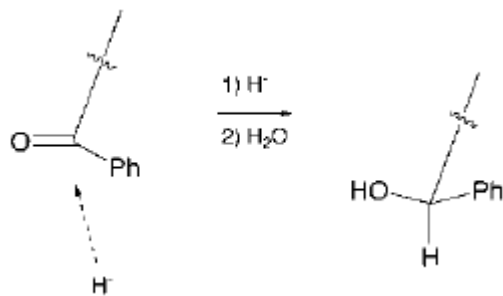
每一小題 0.5 分

7.5c) 以一結構模型來合理解釋 3 只由 2 形成 〈3分〉



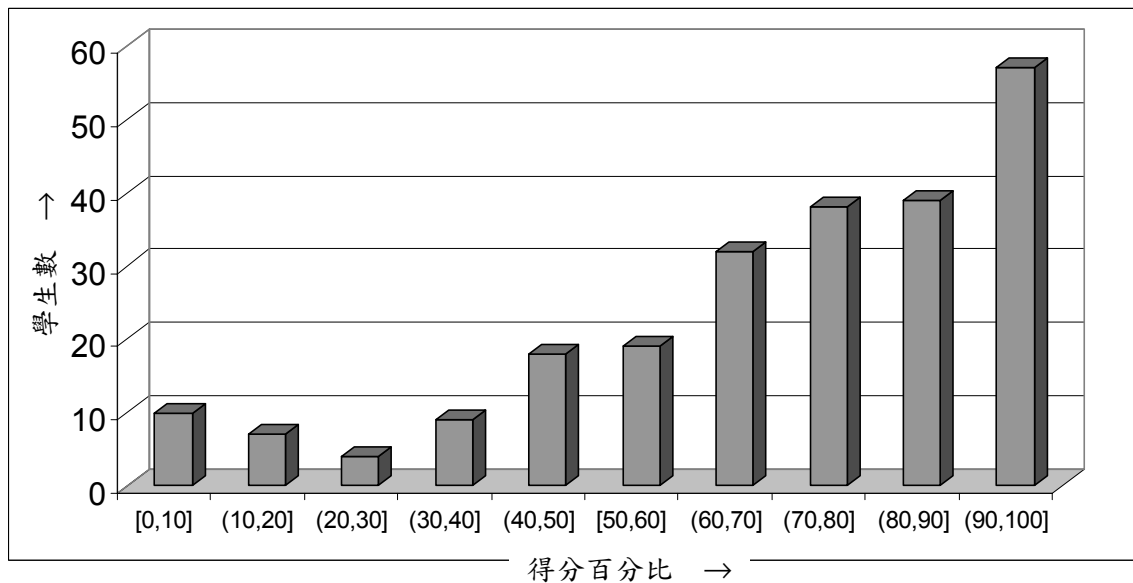
每一小題 1 分

提示：反應均自立體阻礙最少的位置進行攻擊。以氫鍵形成來合理解釋反應亦可給予滿分。能清楚顯示氫化物 (hydride) 由正確方位攻擊 carbonyl 基，如



即可得 1 分

本大題總藍分：21 (100%)，平均得分：14.6 (69.4%)，成績分佈圖：



理論題 8：膠體

8.1 B 溶液的 pH 值：〈3 分〉

$$K_{b2} = \frac{c(\text{HCO}_3^-)/(1 \text{ mol L}^{-1}) \cdot c(\text{OH}^-)/(1 \text{ mol L}^{-1})}{c(\text{CO}_3^{2-})/(1 \text{ mol L}^{-1})} \quad (1) \quad K_{b2} = \frac{10^{-14}}{10^{-10.33}}$$

$$K_{b2} = 2.14 \cdot 10^{-4} \quad K_{b1} = 2.34 \cdot 10^{-8}$$

由於 $K_{b2} \gg K_{b1}$ ，故只須考慮 CO_3^{2-} 質子化。

$$\begin{aligned} c(\text{HCO}_3^-) &= c(\text{OH}^-) = x & \text{and} & & c(\text{CO}_3^{2-}) &= c_0(\text{CO}_3^{2-}) - x \\ c_0(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= \frac{1.700 \text{ g L}^{-1}}{105.99 \text{ g mol}^{-1}} & & & c_0(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= c_0(\text{CO}_3^{2-}) = 0.016 \text{ mol L}^{-1} \quad (0.5) \end{aligned}$$

$$K_{b2} = \frac{x^2/(1 \text{ mol L}^{-1})}{(c_0(\text{CO}_3^{2-}) - x)} \quad (1) \quad x = c(\text{OH}^-) = 1.75 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

〈解方程式：0.5 分〉 pH 值為 11.2

8.2 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ， CaCO_3 能否沉澱？〈6 分〉

$$M(\text{CaCl}_2) = 110.98 \text{ g mol}^{-1} \quad \text{pH} = 10, c(\text{OH}^-) = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \quad (0.5)$$

$$c_0(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1.700 \text{ g L}^{-1}}{105.99 \text{ g mol}^{-1} \cdot 2} \quad c(\text{CaCl}_2) = \frac{1.780 \text{ g L}^{-1}}{110.98 \text{ g mol}^{-1} \cdot 2}$$

$$c_0(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 8.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \quad (0.5) \quad c(\text{CaCl}_2) = c_0(\text{Ca}^{2+}) = 8.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \quad (0.5)$$

計算 $\text{Ca}(\text{OH})_2$

$$c(\text{OH}^-)^2 \cdot c_0(\text{Ca}^{2+}) = 8 \cdot 10^{-11} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3} < 6.46 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3} = K_{\text{sp}}(\text{Ca}(\text{OH})_2)$$

(1) (0.5)

無沉澱

計算 CaCO_3

〈視為質子化：1 分〉

$$K_{b2} = \frac{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{CO}_3^{2-})}$$

$$c(\text{HCO}_3^-) = \frac{K_{b2}}{c(\text{OH}^-)} \cdot c(\text{CO}_3^{2-})$$

$$c(\text{HCO}_3^-) = 2.14 \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) \quad \text{and}$$

$$c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) = c_0(\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

$$2.14 \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{CO}_3^{2-}) = 8.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

(1)

溶液 C 之 CO_3^{2-} 起始濃度：

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = 2.55 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \quad (0.5)$$

溶液 C 之 Ca^{2+} 起始濃度：

$$c(\text{Ca}^{2+}) = 8.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

故

$$c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{Ca}^{2+}) = 2.04 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2} > 3.31 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2} = K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3)$$

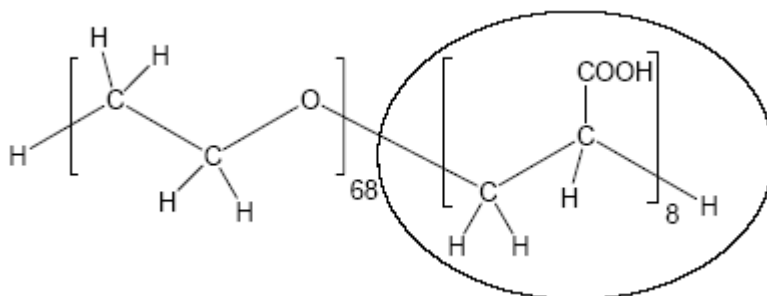
(0.5)

沉澱

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 將出現於沉澱物中 是 否

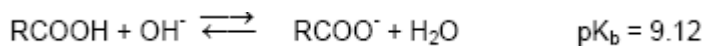
CaCO_3 將出現於沉澱物中 是 否

8.3 圈出與 CaCO_3 晶體表面接觸之片段 〈1 分〉



提示：聚合物 (polymer) 之兩片段均為親水性。由於壓克力酸 (acrylic acid) 片段較具極性與帶多餘電荷，故易與晶體結合。聚合物將接合至離子晶體表面多餘的 Ca 離子上。

8.4 聚合物的起始量為 2 g，將有多少聚合物可發現於混成顆粒中？〈7 分〉



pH 與 pKa 能導出溶液之 COOH 基總濃度 〈1 分〉

$$c(\text{COO}^-) = x \quad c(\text{COOH}) = c_0(\text{COOH}) - x \quad x = c_0(\text{OH}^-) - c(\text{OH}^-) \quad (1)$$

$$c_0(\text{OH}^-) = \frac{50 \text{ mL}}{250 \text{ mL}} \cdot 0.19 \text{ mol L}^{-1} \quad c_0(\text{OH}^-) = 0.038 \text{ mol L}^{-1}$$

$$c(\text{OH}^-) = 10^{-1.7} \text{ mol L}^{-1} = 0.02 \text{ mol L}^{-1} \quad (0.5) \quad x = 0.018 \text{ mol L}^{-1} \quad (0.5)$$

$$K_b = \frac{(c_0(\text{COOH}) - x) / (1 \text{ mol L}^{-1}) \cdot c(\text{OH}^-) / (1 \text{ mol L}^{-1})}{x / (1 \text{ mol L}^{-1})}$$

$$c_0(\text{COOH}) = \frac{K_b x \cdot (1 \text{ mol L}^{-1})}{c(\text{OH}^-)} + x \quad (1) \quad c_0(\text{COOH}) = \left(\frac{0.018 \cdot 10^{-9.12}}{0.02} + 0.018 \right) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c_0(\text{COOH}) = 0.018 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{(Or as pH} \gg \text{p}K_a: \quad c_0(\text{COOH}) = c(\text{COOH}) + x \approx x)$$

〈由 $c_0(\text{COOH})$ 計算聚合物重量：0.5 分〉

聚合物的總濃度

$$c(\text{聚合物}) = \frac{c_0(\text{COOH})}{8} \quad (0.5)$$

$$M(\text{聚合物}) = M(\text{C}_{160}\text{O}_{84}\text{H}_{306}) = 3574.66 \text{ g mol}^{-1}$$

$$(0.5) \quad (0.5)$$

$$m(\text{聚合物}) = c(\text{聚合物}) \cdot V \cdot M(\text{聚合物}) \quad (0.5)$$

$$m(\text{聚合物}) = \frac{c_0(\text{COOH}) \cdot V \cdot M(\text{polymer})}{8} = \frac{0.018 \cdot 0.250 \cdot 3574.66}{8} \text{ g} = 2.0 \text{ g} \quad (0.5)$$

8.5 CaCO_3 的晶型 (modification)：〈5 分〉

顆粒的荷電量取決於每顆粒有多少質子化的 COOH 基

$$c(\text{COO}^-) \approx c_0(\text{COOH}), \alpha \approx 1$$

每顆粒所含 COOH 基的數目

$$N_{\text{COOH}} = \frac{|Z|}{\alpha} \quad N_{\text{COOH}} = 800 \quad (1)$$

每顆粒所含聚合物的數目

$$N_{\text{聚合物}} = \frac{N_{\text{COOH}}}{8} = 100 \quad (1)$$

若顆粒所含之聚合物數目即為每顆粒所含之聚合物質量，則可計算出 CaCO_3 顆粒的質量：

$$M(\text{CaCO}_3 \text{ 顆粒}) = M(\text{所有顆粒}) - N_{\text{聚合物}} \cdot M(\text{聚合物}) \quad (1)$$

$$M(\text{CaCO}_3 \text{ 顆粒}) = 8.01 \cdot 10^8 \text{ g mol}^{-1} - 100 \cdot 3574.66 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{CaCO}_3 \text{ 顆粒}) = 8.01 \cdot 10^8 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{每一 } \text{CaCO}_3 \text{ 顆粒的質量} : m(\text{CaCO}_3 \text{ 顆粒}) = M(\text{CaCO}_3 \text{ 顆粒}) \cdot N_A^{-1} \quad (0.5)$$

已知球狀顆粒的體積

$$(V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3)$$

即可計算出密度：

$$\rho(\text{CaCO}_3) = \frac{m(\text{CaCO}_3 \text{ particle})}{V(\text{CaCO}_3 \text{ particle})} = \frac{3 \cdot m(\text{CaCO}_3 \text{ particle})}{4\pi \cdot r^3} \quad (1)$$

$$= \frac{3(M(\text{total particle}) - N_{\text{polymer}} \cdot M(\text{polymer}))}{N_A \cdot 4\pi \cdot r^3}$$

$$= \frac{3 \cdot 8.01 \cdot 10^8 \text{ g mol}^{-1}}{N_A \cdot 4\pi (5 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^3} = 2.54 \text{ g cm}^{-3} \quad (0.5)$$

CaCO_3 晶型 (modification) 為 Calcite Vaterite Aragonite

本大題總藍分：22 (100%)，平均得分：7.8 (39.2%)：成績分佈圖：

