

# 2003 年第三十五屆國際化學奧林匹亞競賽

## 試題：理論部分（續）

李成康\* 李衍彰\* 洪正雄\* 楊慶成\*\* 馮松林\*\*\*

\*國立彰化師範大學 化學系

\*\*國立高雄師範大學 化學系

\*\*\*國立大里高級中學

（續第 261 期 8 月份第 72 頁）

### SECTION C: 有機化學

#### 問題 31: Ester identification (14 分)

2.81 克的光學活性雙酯化合物 A 和 30.00 毫升的 1.00M NaOH 溶液進行皂化反應。化合物 A 只含有碳、氫和氧元素。皂化反應後的溶液只需要用 6.00 毫升的 1.00M HCl 溶液來滴定未用完的過量 NaOH。皂化後的產物為沒有光學活性的雙碳酸化合物(dicarboxylic acid)B、甲醇(MeOH)和一個有光學活性的醇類化合物 C。醇類化合物 C 再和 I<sub>2</sub>/NaOH 反應，可以獲得黃色沈澱物和化合物 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COONa。

此雙酸化合物 B 和 Br<sub>2</sub> 在 CCl<sub>4</sub> 溶液中反應，得到一個沒有光學活性的產物(化合物 D)。

臭氧裂解 B 只得到一個產物。

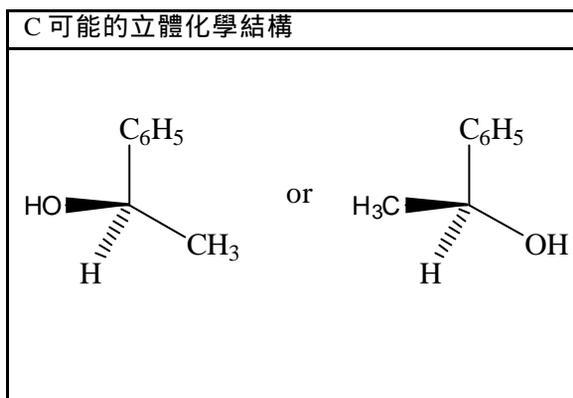
#### 1. 決定化合物 A 的分子

MA = 234 30.00 ml · 1.00 mmol/ml – 6.00 ml · 1.00 mmol/ml = 24 mmol 24.00 mmol NaOH 皂化 12 mmol 雙碳酸化合物 (2.81 g) MA = 2.81/0.012 = 234.16 ~ 234.
---

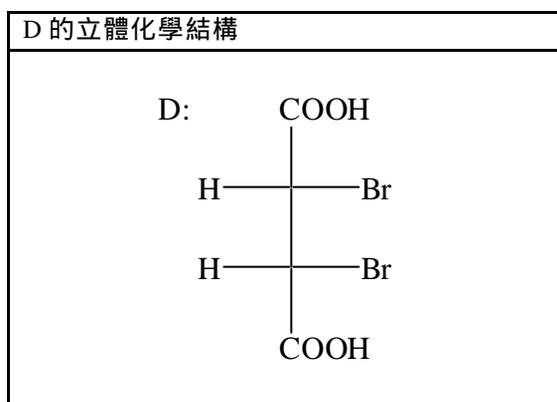
#### 2. 寫出結構式 A、B 和 C(不必畫成立體結構)

A	B	C
$\text{H}_3\text{COC}(\overset{\text{O}}{\parallel})\text{CH}=\text{CHCO}(\overset{\text{O}}{\parallel})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{HO}(\overset{\text{O}}{\parallel})\text{CCH}=\text{CHCO}(\overset{\text{O}}{\parallel})\text{H}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$

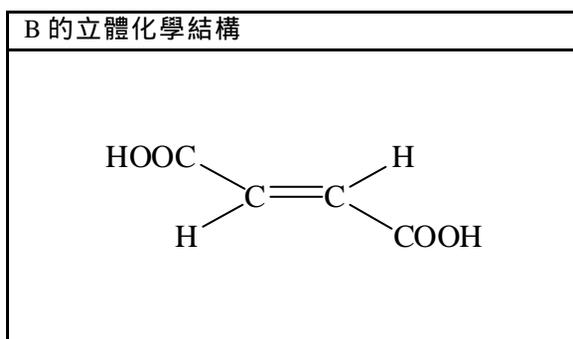
#### 3. 畫出 C 可能的立體化學結構 (用粗體和虛線鍵表現)



4. 用 Fischer 投影圖法畫出 D 的立體化學結構

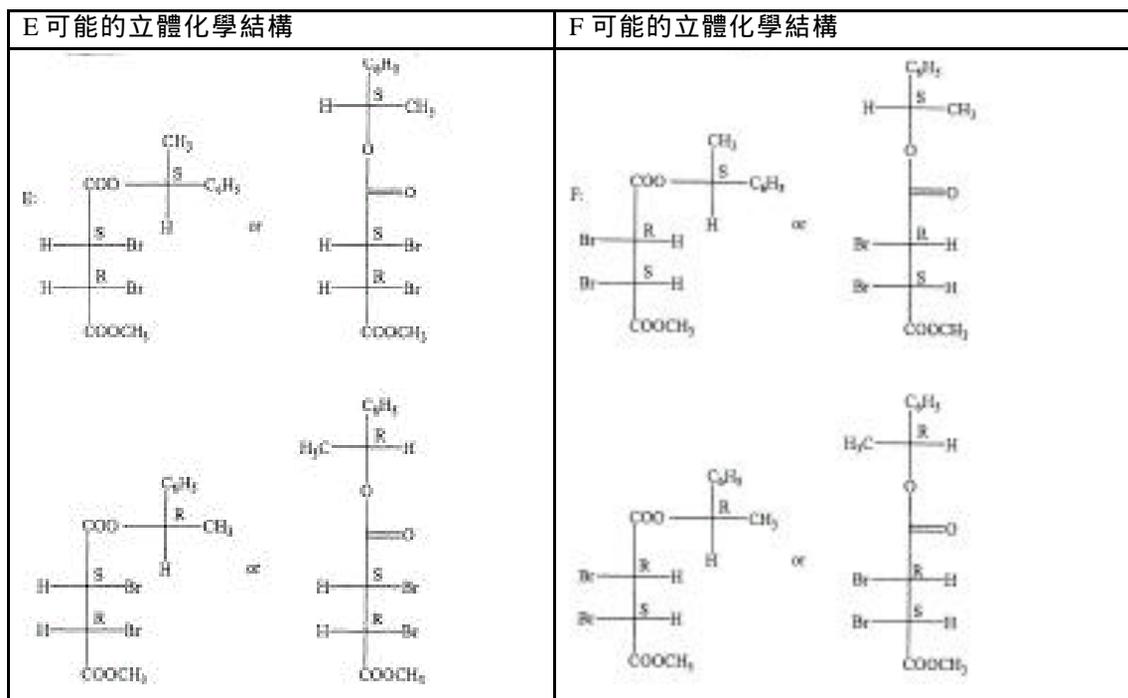


5. 畫出 B 的立體化學結構



此雙酯化合物 A 也能和  $\text{Br}_2$  在  $\text{CCl}_4$  溶液中反應，反應的產物為兩個化合物(E、F)，E 和 F 都有光學活性。

6. 利用 Fischer 投影圖法畫出所有可能的 E 和 F 的立體化學結構，且用 R 或 S 的符號標示出所有立體化學結構的立體中心(stereogenic centers)。



利用  $\text{Na}^{18}\text{OH}$  來對化合物 A 進行皂化反應(saponification)，則同位素氧可能被併入在(任一或兩者)產物 B 和 C 中？

7. 正確答案是：

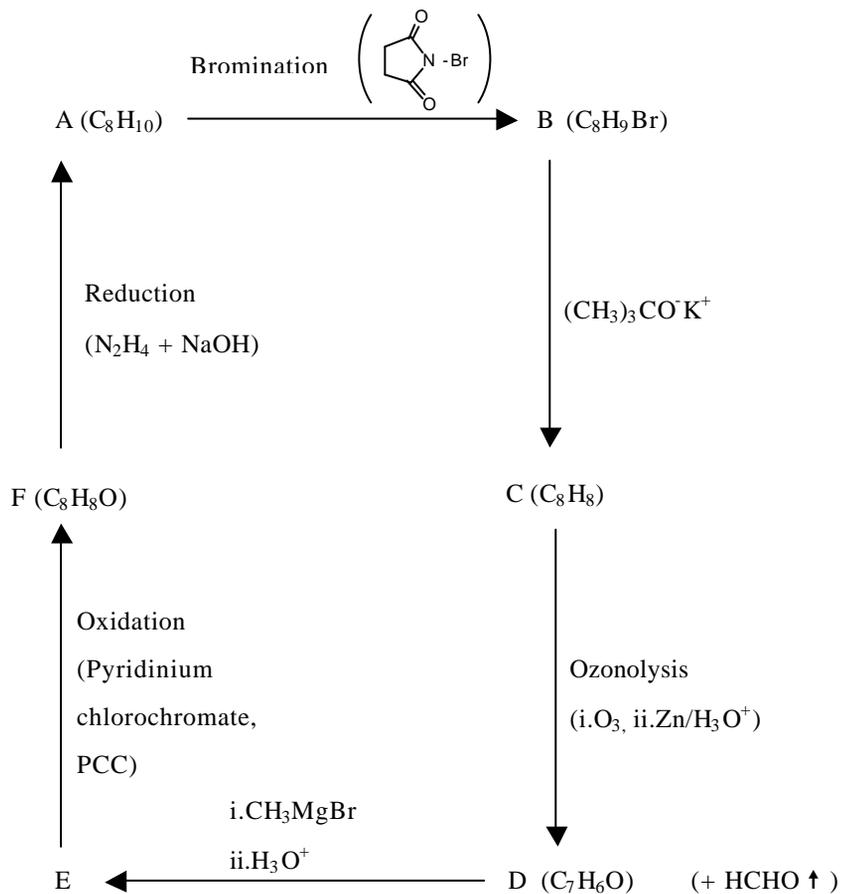
僅 B

僅 C

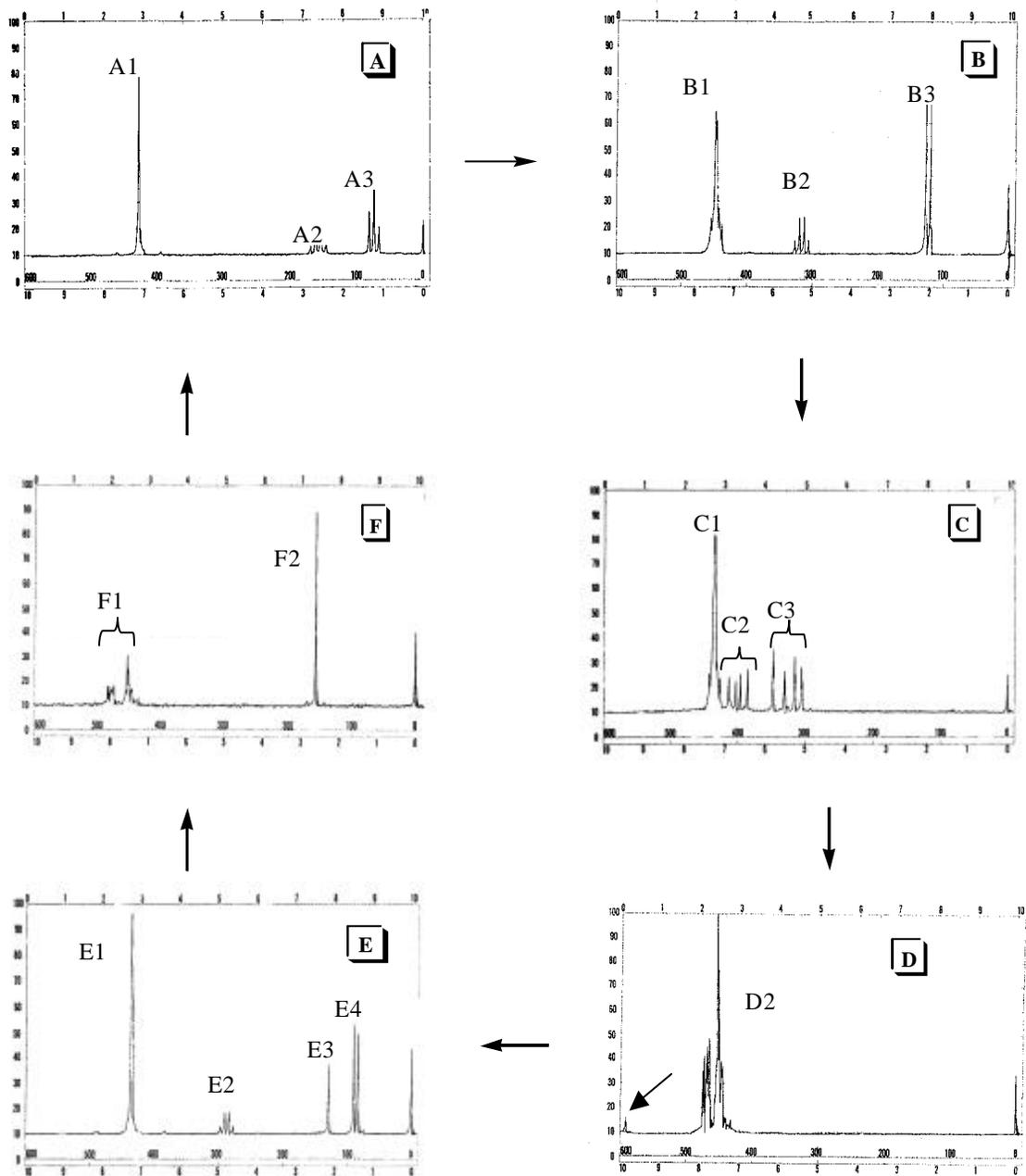
B 和 C 兩者

問題 32: NMR 謎題 (9 分)

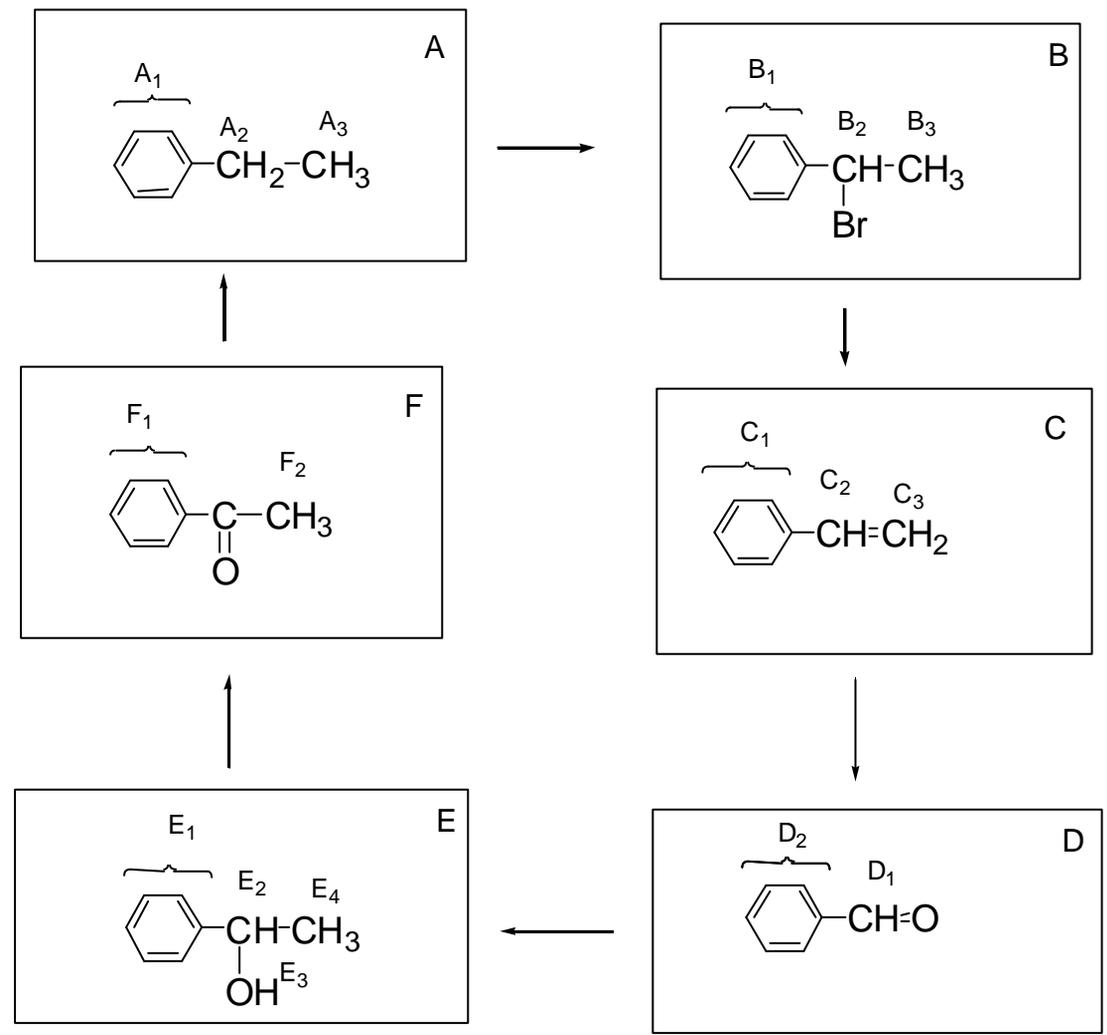
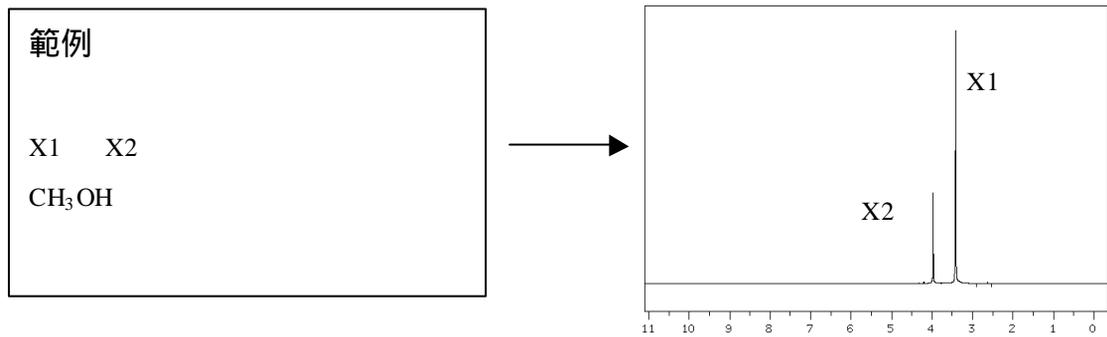
有機化合物 A ( $\text{C}_8\text{H}_{10}$ )可進行下列反應：



根據下面所給的 1H-NMR 光譜圖，畫出化合物 A、B、C、D、E 和 F 的結構。像第二十頁的範例一樣，指出適合每個化合物氫原子群(group)的 1H-NMR 吸收峰(peaks)(每個結構 1 分，完全正確指出吸收峰 0.5 分)

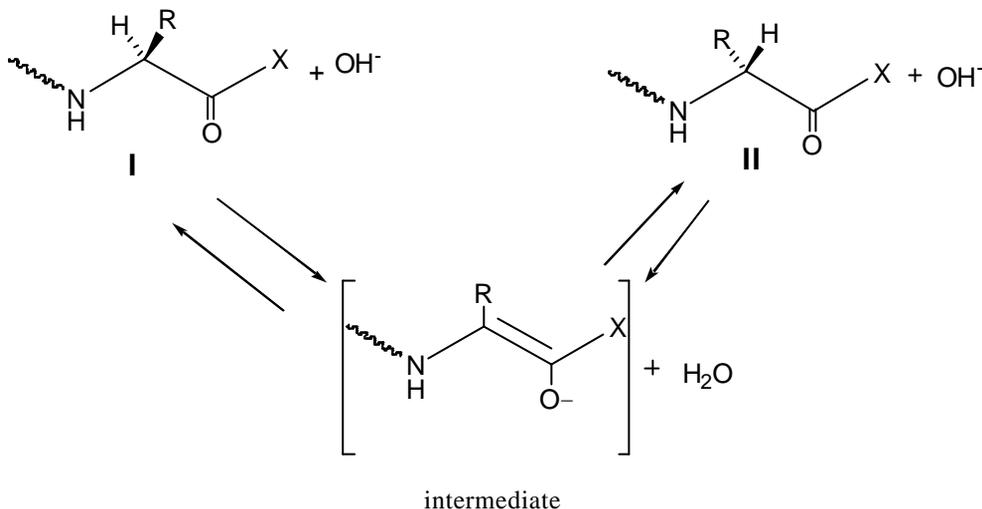


一般敘述： $^1\text{H-NMR}$  光譜是在  $\text{CDCl}_3$  溶劑中用 60 MHz Perkin Elmer 的光譜儀測定。在一般條件下(曝露在空氣、光和水氣中)，酸性不純物可能在  $\text{CDCl}_3$  溶液中會很快地被催化，導致有些特別的質子互換。



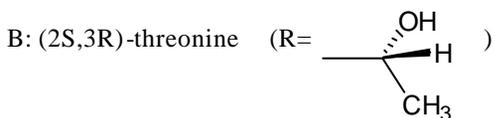
問題 33: 胜? (Peptides) (11 分)

-胺基酸和胜? 可以用  $\alpha$ -enolization 反應機構來說明外消旋作用(Racemization) 的產生, 另外加熱和強鹼的存在下會加速這個過程。

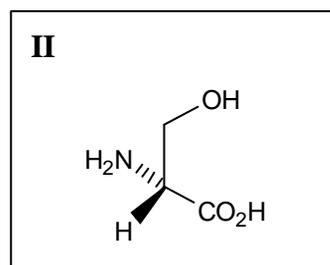
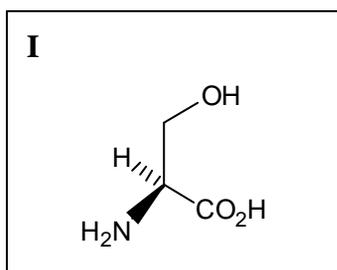


1.  $\alpha$ -enolization 反應機構中的 R, 分別為取代基 A 和 B 時, 畫出胺基酸 I 和 II 的立體化學結構(用粗體和虛線鍵表現)

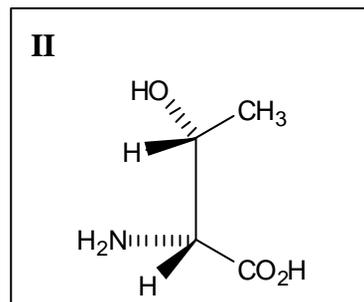
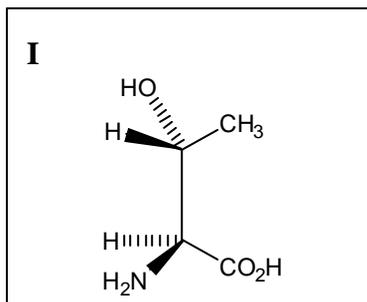
A: serine (R =  $-\text{CH}_2\text{OH}$ )



A



B



2. 從上面 A 和 B 的例子中的結構，標示出下面相對的正確定義關係：

對掌異構物(enantiomeric)      非對映異構物(diastereomeric)

A I, II

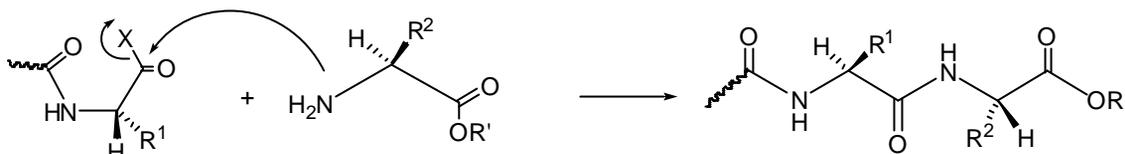


對掌異構物(enantiomeric)      非對映異構物(diastereomeric)

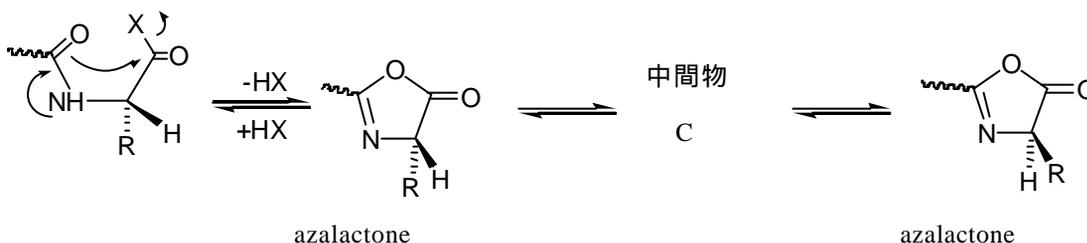
B I, II



在胜? 合成中，為了形成一個新的胜? 鍵，必須活化胺基酸的酸基，即它必須存在一個好的離去基(leaving group)，如下列簡圖所描述：

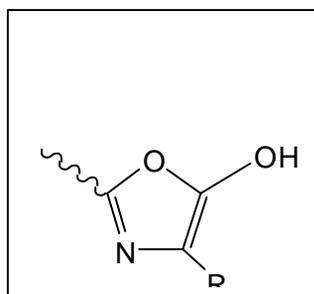


在這合成階段會發生第二個外消旋(racemization)反應機構，因為醯胺上的氧原子和活化的酸基相距五個原子，很容易進行分子內反應，形成五圓環的中間物(胺內酯 azalactone)，最後很快會在立體中心(stereogenic center)上的氫達到平衡：



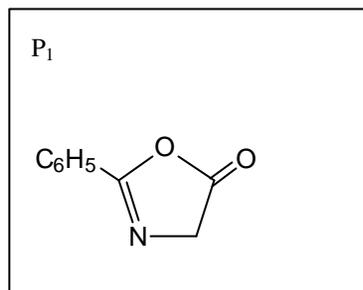
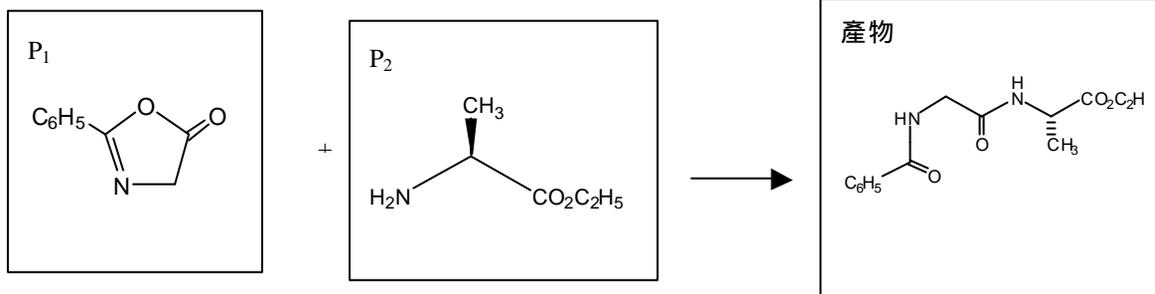
3. 畫出兩個胺內酯(azalactones)互換後中間物 C 的結構，可以用來說明立體中心的雜混(scrambling)現象：

中間物 C



胺內酯(azalactones)是很容易反應的物質，能繼續和另一個胺基酸的胺基反應，雖然得到外消旋或異構化(epimerized)的產物，最後縮合反應(coupling)也能進行完全。

4. 假如用 N-benzoyl glycine,  $C_9H_9NO_3$  和醋酸酐(acetic anhydride)加熱到  $40^\circ C$ ，它會轉變到一個非常容易反應的物質  $C_9H_7NO_2$  ( $P_1$ )

A: 畫出這個物質 P<sub>1</sub> 的結構B: 使用立體化學結構(用粗體和虛線鍵表現)，寫出 S-alanine ethyl ester (P<sub>2</sub>)和產物的結構(胺基酸 alanine 的支鏈 R 是一個甲基)。

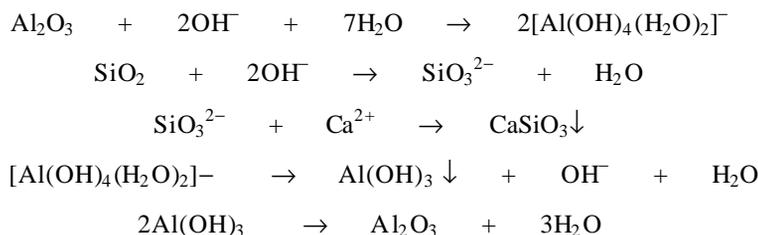
## SECTION D: 無機化學

## 問題 34: 鋁 (Aluminium) (總分: 17.5 分)

希臘最大工廠位於接近古城戴耳菲(Delphi)附近，此工廠從希臘中部巴那訓山(Parnassus mountain)採得的鋁礦砂(bauxite)中提煉氧化鋁(alumina, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)及鋁金屬。鋁礦砂(bauxite)是一種混合物，為一含氧基及氫氧基的鋁化合物 (mixed aluminum oxide hydroxide)，化學式 AlO<sub>x</sub>(OH)<sub>3-2x</sub>，其中 0 < x < 1。

生產鋁金屬需經由下列兩步驟的製程：

i) 貝爾(Bayer)製程：步驟為將鋁礦砂萃取、純化及去水(dehydration)(一般工業用鋁礦砂組成份中可能含有：Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 40-60%，H<sub>2</sub>O 12-30%，不含 SiO<sub>2</sub>，其他物質比例總合 1-15%。其他物質中含 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7-30%，TiO<sub>2</sub> 3-4%，F、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 等 0.05 到 0.2%)。貝爾製程包含了將鋁礦砂溶解在 NaOH 水溶液中，分離不溶的雜質，沈澱部分氫氧化鋁，最後加熱到 1200 。完成並平衡下列製程(i)中的化學反應。



ii) Héroult -Hall 製程：步驟為將溶在熔融態冰晶石(cryolite,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ )中的氧化鋁(Alumina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 電解。一般電解液的組成範圍為  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (80-85%),  $\text{CaF}_2$  (5-7%),  $\text{AlF}_3$  (5-7%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2-8% 且隨時補充)。電解在 940 、 1atm 下, 在鋼槽內襯碳膜為陰極 (cathode), 另以碳棒為陽極(anode)。平衡下列電解的主反應：

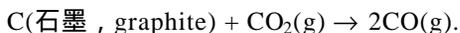


由於冰晶石(cryolite,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ )是一種少見的礦石, 因而我們可另行以下列反應製備。完成並平衡下列反應：



在電解過程中有許多的副反應會破壞陽極石墨電極, 而使產率降低。

iii)由下列與溫度無關的熱力學數據, 計算反應在 940°C 下的  $\Delta H$ 、 $\Delta S$  及  $\Delta G$ :



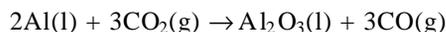
	Al(s)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	C (graphite)	CO(g)	CO <sub>2</sub> (g)	O <sub>2</sub> (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	0	-1676	0	-111	-394	
$S^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	28	51	6	198	214	205
$\Delta_{\text{fus}} H$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	11	109				

$$\Delta S = 2 \times 198 - 214 - 6 = 176 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta H = 2 \times (-111) - (-394) - 0 = 172 \text{ kJ}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S, T = (940 + 273) = 1213 \text{ K}, \Delta G = -41.5 \text{ kJ}$$

iv)在相同溫度下, 已知下列反應的  $\Delta S = -126 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,



配合本大題第(iii)小題所附熱力學數據表, 計算此反應的  $\Delta H$  和  $\Delta G$ 。(須寫出計算式)

$$\Delta H = \Delta H(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})) + 3\Delta H(\text{CO}) - 2\Delta H(\text{Al}(\text{l})) - 3\Delta H(\text{CO}_2)$$

$$\Delta H(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})) = \Delta H_f(\text{Al}_2\text{O}_3) + \Delta H_{\text{fus}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = (-1676 + 109) \text{ kJ mol}^{-1} = -1567 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H(\text{CO}) = -111 \text{ kJ mol}^{-1}$$

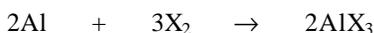
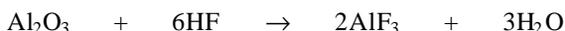
$$\Delta H(\text{CO}_2) = -394 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H(\text{Al}(\text{l})) = 11 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H = -1567 + 3(-111) - 2(11) - (-394) \text{ kJ mol}^{-1} = -740 \text{ kJ mol}^{-1}$$

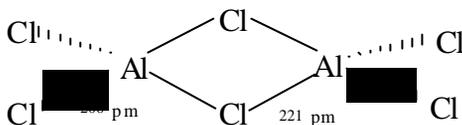
$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = -740 \text{ kJ mol}^{-1} - (940+273) \text{ K} (-126 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = -738.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

v) 純鋁是一銀白色金屬，具有面心立方(face-centered cubic，縮寫為 fcc)晶體結構。鋁金屬(Aluminium)溶於熱濃鹽酸可得 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 陽離子。鋁金屬(Aluminium)在室溫下於強鹼溶液中可得四氫氧基鋁陰離子水溶液(hydrated tetrahydroxyaluminate anion,  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}(\text{aq})$ )。在以上酸及鹼的反應中均會釋放出氫氣。三氟化鋁( $\text{AlF}_3$ )是由氧化鋁( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )與氫氟酸( $\text{HF}$ )氣體在  $700^\circ\text{C}$  下反應所得。其他三鹵化鋁( $\text{AlX}_3$ )則直接由鋁金屬與鹵素分子( $\text{X}_2$ )反應可得。寫出上述四個反應的平衡反應式



vi) 三氯化鋁( $\text{AlCl}_3$ )為層狀晶格的結晶固體。其中 Al(III)在晶體中是 6 配位結構。在其熔點 ( $192.4^\circ\text{C}$ ) 時結構會變成 4 配位二聚體  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ 。此共價鍵二聚體分子在氣態及高溫下會分解成平面三角形結構的  $\text{AlCl}_3$  分子。

在二聚體分子  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  中，有兩種不同的 Al—Cl 鍵長（分別為 206 和 221 pm）。畫出此二聚體的結構，並於結構中分別標出 206 和 221 pm 的 Al—Cl 鍵位置。



vii) 在  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  和  $\text{AlCl}_3$  中，Al 原子的混成軌域分別為何？



### 問題 35: 動力學(Kinetics) (10分)

在酸催化反應  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{I} + \text{HI}$  中，其反應速率相對於氫離子濃度為一級反應。在氫離子濃度固定下，測量在不同起始物濃度時，使  $\text{I}_2$  濃度下降  $0.010 \text{ mol L}^{-1}$  所需的時間可得下表。

由下表提供資料中，將下表中虛點格填滿

$[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	$[\text{I}_2]$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	Time (min)
0.25	0.050	7.2
0.50	0.050	3.6
1.00	0.050	1.8
0.50	0.100	3.6
0.25	0.100	...7.2

1.50	...X	...1.2
...5.0	...X	0.36

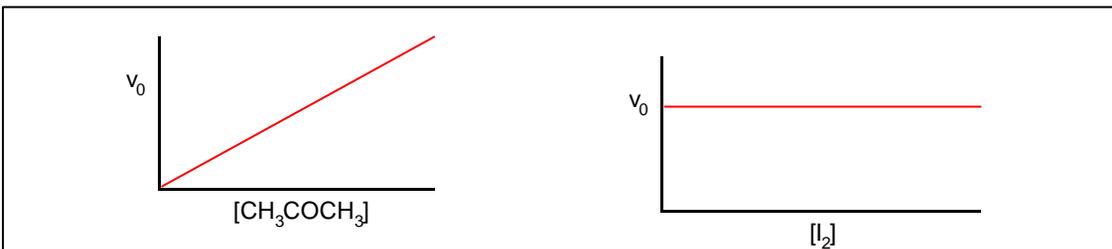
根據上表寫出反應速率定律式(rate law)，並算出速率常數 (rate constant)

$$v = k [\text{CH}_3\text{COCH}_3], k = 9.26 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} = 5.56 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

計算在過量的  $\text{I}_2$  下，反應掉 75%  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  所需要的時間

$$t = 2 t_{1/2} = 2 \ln 2 / k = 2 \times 0.693 / 9.26 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} = 14970 \text{ s} = 249.5 \text{ min} = 4.16 \text{ h}$$

在其他反應物的起始濃度固定下，分別畫出速率隨  $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$  及  $[\text{I}_2]$  改變的二個關係圖



如果從 298 K 提高  $10^\circ\text{C}$ ，反應速率加倍，計算此反應的活化能

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \Rightarrow \frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{\exp\left(-\frac{E_a}{RT_2}\right)}{\exp\left(-\frac{E_a}{RT_1}\right)} = \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right) \Rightarrow$$

$$\ln \frac{v_2}{v_1} = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \Rightarrow E_a = -R\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)^{-1} \ln \frac{v_2}{v_1} \Rightarrow$$

$$E_a = -8.314472 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \left(\frac{1}{308\text{K}} - \frac{1}{298\text{K}}\right)^{-1} \ln \frac{2}{1} = 52.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

## 基本常數

物理量	符號	數 值	單位
光速(Speed of light)	c	299 792 458	m s <sup>-1</sup>
真空穿透度(Permeability of vacuum)	μ <sub>0</sub>	4π x 10 <sup>-7</sup> = 12.566 370 614... x 10 <sup>-7</sup>	NA <sup>-2</sup>
真空介電常數(Permittivity of vacuum)	ε <sub>0</sub>	1/μ <sub>0</sub> c <sup>2</sup> = 8.854 187 817 x 10 <sup>-12</sup>	C <sup>2</sup> m <sup>-2</sup> N <sup>-1</sup> or F m <sup>-1</sup>
普朗克常數	h	6.626 068 76 x 10 <sup>-34</sup>	J s
電荷(Electron charge)	e	1.602 176 462 x 10 <sup>-19</sup>	C
電子質量(Electron mass)	m <sub>e</sub>	9.109 381 88 x 10 <sup>-31</sup>	kg
質子質量(Proton mass)	m <sub>p</sub>	1.672 621 58 x 10 <sup>-27</sup>	kg
亞佛加厥常數	N <sub>A</sub>	6.022 141 99 x 10 <sup>23</sup>	mol <sup>-1</sup>
法拉第常數	F	96 485.3415	C mol <sup>-1</sup>
波茲曼常數	k	1.380 650 3 x 10 <sup>-23</sup>	J K <sup>-1</sup>
理想氣體常數	R	8.314 472	J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
原子質量單位	u	1.660 538 73 x 10 <sup>-27</sup>	kg

Source: Physics Today 55 BG6 (2002)

常用單位轉換

1 M 單位乃表示為 1 mol dm<sup>-3</sup>.1 L = 1 dm<sup>3</sup> = 1000 cm<sup>3</sup>1 Å = 10<sup>-10</sup> m

1 cal = 4.184 J

有用的公式

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad ; \quad E = mc^2$$

$$E_n = \frac{-Z^2 e^2}{(4\pi\epsilon_0) 2n^2 \alpha} \quad a = \frac{\left(\frac{h}{2p}\right)^2 (4\pi\epsilon_0)}{m e^2}$$

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

$$\text{Kinetic Energy} = \frac{1}{2}mv^2$$

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$