

教育部八十一學年度國際化學奧林匹亞 研習營理論測驗試題與答案

楊永華 蕭次融 施正雄 方泰山

國立臺灣師範大學化學研究所

國際化學奧林匹亞（簡稱 IChO）競賽為全世界高中化學最資優學生參與的國際性競賽，現已歷二十四屆。我國於八十一年首度參加此一國際化學競賽，選派三名代表參與競試。在 33 個國家派出的 131 名學生中，表現優異，榮獲金、銀、銅牌各一面。

教育部為繼續發揚我國高中資優化學學生的才能，為我國爭取化學學科的國際性榮譽，特於教育部中成立“中華民國國際化學奧林匹亞競賽指導委員會”，由政務次長主導。並委託國立臺灣師範大學化學系組成工作執行小組。工作執行小組由中教司吳司長清基主持，召集全國化學系主任與教授組成，負責甄選高中化學優秀學生，擬定集訓計畫並實施國內競賽與集訓事宜。

八十一學年度國際化學奧林匹亞研習營委由國立臺灣師範大學化學系負責。繼續參酌去年度的計畫，並依據參加第二十四屆國際化學奧林匹亞競賽的實際經驗，斟酌損益，擬定我國八十二學年度國際化學奧林匹亞研習營的集訓作業。本研習營的目標為：

1. 宣傳國際化學奧林匹亞研習營參加辦法，鼓勵國內各高中推薦化學資優學生參與競賽。
2. 甄選高中化學資優學生，參加國際化學奧林匹亞訓練營（集訓）。

研習營工作小組由國立臺灣師範大學化學系同仁組成，工作小組召集人由化學系主任方泰山博士擔任。並敦聘國立臺灣師範大學科教所魏所長明通教授和教育部姜吉生科長為顧問。工作小組下設有機化學組、無機化學組、分析化學組、物理化學組、應用化學組和生物化學組等六組，各組分設委員會，由各大學化學系所教授規畫理論課程和理論測驗。

工作小組邀請各校教授參加籌備會議。會中教授推舉各科課程召集人，並商訂授課教材與各種測驗的命題方式。為增進學生對研習課程的基本背景知識，聘請有機化學、無機化學、分析化學、物理化學、應用化學和生物化學等學科傑出教授講授各科的背景知識，講授的內容係針對國際化學奧林匹亞競試內容而修飾，達到大學化學課程的水準。

並編製教材提供學生研討，學生對教材大多感到具有刺激性與挑戰性。然後就理論課程所講授內容與補助教材，聘請各科教授命題，以啟發式的題目引導學生思考，幫助學生加深對研習內容的認識。

本研習營為幫助學生瞭解其學習成就，及矯正學生的各種迷思概念，聘請教授分別就各科理論測驗舉行一天的解說。教授和學生反覆探討基本的化學概念和問題，以澄清學生的化學概念。晚間並安排個別化的輔導課程。

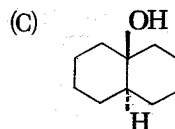
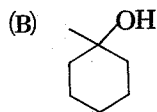
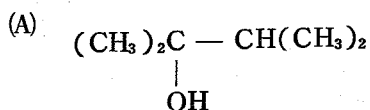
研習營學生來自全國各高中。本研習營共有三十二名學生參加，其中男生二十九名，女生三名。學生各科的平均成績如下表，顯示參與本研習營學生成績的分布情形。從參加學生中選拔十三名榮獲參加國際化學奧林匹亞訓練營資格的學生，個人的各科成績和名次如下：

學生	有機	無機	物化	分析	應化	生化	學生	有機	無機	物化	分析	應化	生化
1	56	60	26	13	63	59	9	68	59	68	88	84	83
2	83	73	46	68	83	77	10	63	67	48	40	51	70
3	73	59	25	75	76	52	11	63	55	51	51	69	45
4	83	79	50	64	64	81	12	29	57	39	60	35	52
5	90	60	30	27	84	55	13	90	81	50	48	72	58
6	69	72	39	72	82	77	平均	72	67	42	53	67	66
7	84	84	26	72	68	84	全營平均	41	56	32	33	51	51
8	89	69	52	5	37	68							

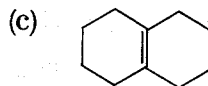
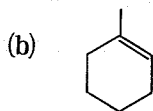
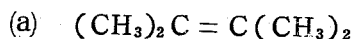
由表中可知各生的成績表現各有特色，並有其須加強學習的課程（例如：物化、分析）。謹就本研習營的各科理論測驗試題和答案分科列印於文後，俾供日後有志參加國際化學奧林匹亞研習營的同學做為參考，以及教師指導學生學習的指標。

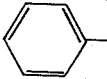
有機化學理論試題及答案

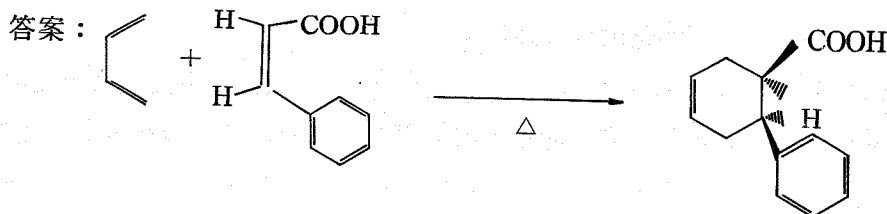
1. 以下三種醇類在酸性條件下均會脫水而生成烯類，畫出此反應主要產物的結構。（10分）



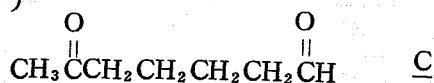
答案：



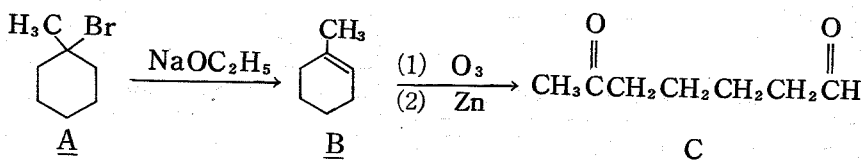
2. 畫出1,3-丁二烯與順-肉桂酸()反應的產物，並標出其立體化學(10分)。



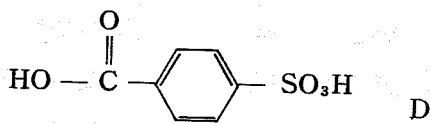
3. 化合物A($\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Br}$)為三級溴烷，經與乙醇鈉(NaOC_2H_5)反應，可轉變成B(C_7H_{12})。化合物B經臭氧化及還原性處理後可生成C為唯一產物，畫出A及B的結構。(15分)



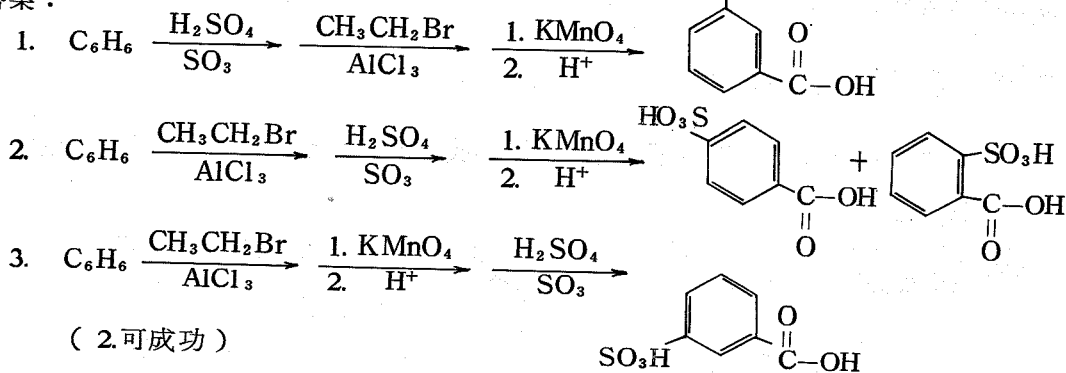
答案：



4. 如欲製備化合物D，可能之反應途徑有以下三種，但只有一種途徑可成功，是那一個？而其它的反應途徑會產生何種產物？(15分)



答案：



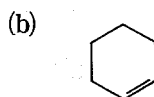
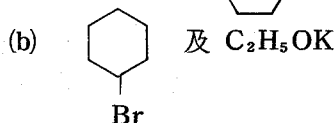
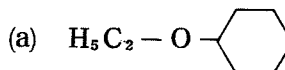
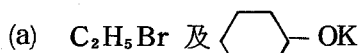
5. 2,4-二溴戊烷比2,3-二溴戊烷的立體異構物爲少，請解釋。(10分)

答案：∵ 2,4-二溴戊烷有一對乍看之下似對掌異構物的內消旋體。

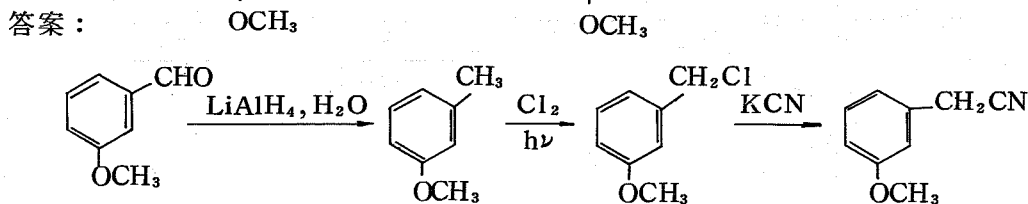
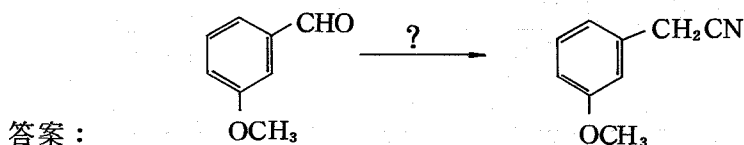
∴ 較 2,3-二溴戊烷少一個。

6. 畫出下列反應主產物之結構 (10分)

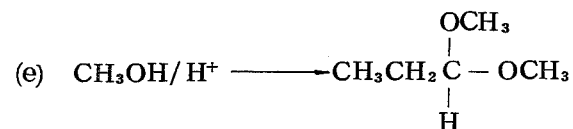
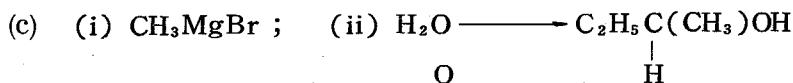
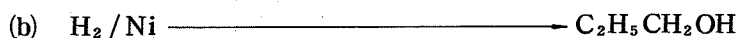
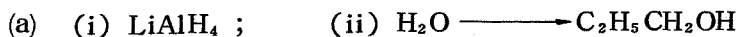
答案：



7. 設計一合成途徑完成下述反應 (20分)



8. 畫出丙醛與下述試劑的反應產物（10分）



分析化學理論測驗試題及答案

1. (a) 一弱酸HA在水溶液中可解離為 H^+ 及 A^- ，其解離常數為 K_a 。若 α_0 代表水溶液中弱酸以HA形式存在的莫耳比率，請導出 α_0 與 $[H^+]$ 及 K_a 間的關係式。

(10分)

(b) 將 HA 由水相萃取至 CCl_4 相，萃取分佈係數可表示為 $K_d = \frac{[\text{HA}]_{\text{org}}}{[\text{HA}]_{\text{aq}}}$ 。在

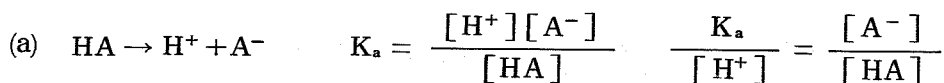
CCl_4 中，HA 僅能以中性形式存在，在水中則可以 HA 與 A^- 形式存在。HA

在兩相的分佈比可定義為 $D = \frac{[\text{HA}]_{\text{org}}}{[\text{HA}]_{\text{aq}} + [\text{A}^-]_{\text{aq}}}$ 。請導出 D 與 K_d 及 α_0

的關係式。 (10 分)

(c) 若 HA 的 $K_a = 1.0 \times 10^{-4}$ ，在水與 CCl_4 中的 $K_d = 4.0$ 。今有 10 mL HA 水溶液 $\text{pH} = 4.0$ 。請問若想以三次等體積 CCl_4 萃取出 99 % 的 HA，所需 CCl_4 總體積為多少 mL？ (10 分)

答案：



$$\alpha_0 = \frac{[\text{HA}]}{F} = \frac{[\text{HA}]}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}} = \frac{1}{1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]}}$$

$$= \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a} \dots\dots\dots \text{Ans}$$

$$(b) \quad D = \frac{[\text{HA}]_{\text{org}}}{[\text{HA}]_{\text{aq}} + [\text{A}^-]_{\text{aq}}} = \frac{\frac{[\text{HA}]_{\text{org}}}{[\text{HA}]_{\text{aq}}}}{1 + \frac{[\text{A}^-]_{\text{aq}}}{[\text{HA}]_{\text{aq}}}} = \frac{K_d}{1 + \frac{1 - \alpha_0}{\alpha_0}} = K_d \alpha_0$$

(c) $\because \text{pH} = 4 \quad \therefore [\text{H}^+] = 10^{-4}$ 萃取一次體積 V mL

$$D = K_d \alpha_0 = 4 \times 0.5 = 2$$

$$\left(\alpha_0 = \frac{10^{-4}}{10^{-4} + 10^{-4}} = 0.5 \quad ; \quad K_d = 4.0 \right)$$

$$1 + \frac{n_{\text{org}}}{n_{\text{aq}}} = 2 \times \frac{V_{\text{org}}}{10} + 1 = \frac{V_{\text{org}} + 5}{5}$$

$$\frac{n_{\text{aq}}}{n_{\text{org}} + n_{\text{aq}}} = \frac{5}{5 + V_{\text{org}}}$$

$$\left(\frac{n_{\text{aq}}}{n_{\text{org}} + n_{\text{aq}}} \right)^3 = \left(\frac{5}{5 + V_{\text{org}}} \right)^3 = 0.01$$

$$\frac{5}{5 + V_{\text{org}}} = 0.215 \quad V_{\text{org}} = 18.2$$

$$\text{三次需 } 3V_{\text{org}} = 54.6$$

2. 一酸/鹼指示劑 (HIn) 在水溶液中可進行下列平衡反應：



HIn 與 In^- 具有不同顏色。在 0.1 M HCl 溶液中，指示劑主要以 HIn 型式存在；在 0.1 M 的 NaOH 溶液中，指示劑完全以 In^- 型式存在。下列吸光度數值是在 0.1 M HCl 及 0.1 M NaOH 溶液中各含 5.0×10^{-4} M HIn 所測得結果

$$0.1 \text{ M NaOH} : A_{485} = 0.052 \quad A_{625} = 0.823$$

$$0.1 \text{ M HCl} : A_{485} = 0.454 \quad A_{625} = 0.176$$

吸光度測量使用波長 485 nm 及波長 625 nm，樣品槽寬度為 1 cm。

- (a) 計算 HIn 與 In^- 在波長 485 nm 及波長 625 nm 的莫耳吸光率 (ϵ)。 (8分)
- (b) 在一 pH 5.0 的緩衝溶液中含有少量指示劑 HIn，以波長 485 nm 測得此溶液吸光度為 0.472，波長 625 nm 測得此溶液吸光度為 0.351。樣品槽寬度為 1 cm。計算指示劑 HIn 的解離常數， K_a 。 (10分)
- (c) 一水溶液含有少量酸鹼指示劑 HIn，其吸光度在 485 nm 為 0.530，在 625 nm 為 0.216。樣品槽寬度為 1 cm。計算此溶液的 pH 值。 (7分)

答案：

$$(a) \quad 485 \text{ nm } \epsilon_{\text{In}^-} = \frac{0.052}{5 \times 10^{-4}} = 104$$

$$\epsilon_{\text{HIn}} = \frac{0.454}{5 \times 10^{-4}} = 908$$

$$625 \text{ nm } \epsilon_{\text{In}^-} = \frac{0.823}{5 \times 10^{-4}} = 1646$$

$$\epsilon_{\text{HIn}} = \frac{0.170}{5 \times 10^{-4}} = 352$$

$$(b) K_a = \frac{[H^+][In^-]}{[HIn]}$$

$$\begin{aligned} 485\text{nm} \quad 0.472 &= A_{In^-} + A_{HIn} \\ &= \epsilon b C_{In^-} + \epsilon b C_{HIn} \\ &= 104 \cdot C_{In^-} + 908 C_{HIn} \quad \therefore K_a = 2.07 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

$$625\text{nm} \quad 0.216 = 1646 C_{In^-} + 352 C_{HIn}$$

$$(c) 2.07 \times 10^{-6} = \frac{[In^-][H^+]}{[HIn]}$$

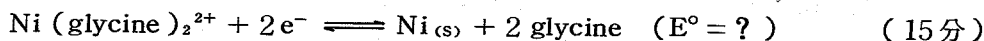
$$0.53 = 104 \times 1 \times \frac{2.07 \times 10^{-6} [HIn]}{[H^+]} + 908 \times 1 \times [HIn]$$

$$0.216 = 1646 \times 1 \times \frac{2.07 \times 10^{-6} [HIn]}{[H^+]} + 352 \times [HIn]$$

$$\therefore [H^+] = 1.83 \times 10^{-4} \text{H} \quad \text{pH} = 3.74$$

3. 已知下列反應 $\text{Ni}^{2+} + 2 \text{glycine} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{glycine})_2^{2+}$ 的平衡常數為 1.2×10^{11} 。

又知 $\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}_{(s)}$ 半反應的 E° 值為 -0.236V 。計算下列反應的 E° 值。

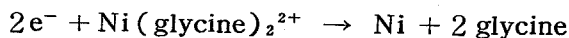


答案：

$$\text{Ni}(\text{glycine})_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2 \text{glycine} \quad K = \frac{1}{1.2 \times 10^{11}}$$

$$[\text{Ni}^{2+}] = \frac{[\text{Ni}(\text{glycine})_2^{2+}]}{1.2 \times 10^{11} [\text{glycine}]^2}$$

$$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni} \quad E^\circ = -0.236$$



$$E = E^\circ - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{Ni}^{2+}]}$$

$$= -0.236 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1.2 \times 10^{11} \times [\text{glycine}]^2}{[\text{Ni}(\text{glycine})_2^{2+}]}$$

$$= -0.563 \text{V}$$

4. 一溶液可能含有 HCl 、 H_3PO_4 及 NaH_2PO_4 ，也許是單一組成，也可能是兩種組成份的混合液。今取 25.0 mL 此溶液，以 0.10 M NaOH 滴定，當使用 bromocresol green (變色範圍 pH 3.8 ~ 5.4) 做為指示劑，需 14.56 mL 到達當量點。以 thymolphthalein (變色範圍 pH 9.3 ~ 10.5) 做為指示劑，則需 47.50 mL 到達當量點。請問此溶液的組成及各成份的莫耳濃度。

(H_3PO_4 : $K_{a1} = 7.11 \times 10^{-3}$; $K_{a2} = 6.34 \times 10^{-8}$; $K_{a3} = 4.2 \times 10^{-13}$) (15分)

答案： $V_{\text{thp}} > 2 V_{\text{bro}} \Rightarrow \begin{matrix} \text{NaH}_2\text{PO}_4 \\ \text{H}_3\text{PO}_4 \end{matrix}$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] \cdot 25 = 0.1 \times 14.56$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 5.824 \times 10^{-2} \dots \dots \dots \text{Ans}$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \times 25 = 0.1 (47.5 - 2 \times 14.56)$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 7.352 \times 10^{-2}$$

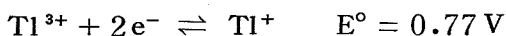
5. 在 1.0 M HCl 中， IO_3^- 可用來滴定 Ti^{3+} ，反應如下：



兩個半反應的 E° 值分別為 $E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{ICl}_2^-) = 1.24 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$

計算此滴定反應在當量點時的電位 (相對應於標準氫電極, S.H.E.) (15分)

答案： $\text{IO}_3^- + 2\text{Cl}^- + 6\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons \text{ICl}_2^- + 3\text{H}_2\text{O} \quad E^\circ = 1.24 \text{ V}$



$$E_{\text{eq}} = 1.24 - \frac{0.059}{4} \log \frac{[\text{ICl}_2^-]}{[\text{IO}_3^-] \cdot [\text{Cl}^-]^2 \cdot [\text{H}^+]^6} \dots \dots \dots \textcircled{1}$$

$$\text{或 } E_{\text{eq}} = 0.77 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Ti}^{3+}]}{[\text{Ti}^{2+}]}$$

$\textcircled{1} \times 2 + \textcircled{2}$:

$$3E_{\text{eq}} = 3.25 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{ICl}_2^-][\text{Ti}^{3+}]}{[\text{IO}_3^-][\text{Cl}^-][\text{H}^+]^6[\text{Ti}^{2+}]}$$

$$\begin{array}{c} \downarrow \qquad \qquad \downarrow \\ 1 \qquad \qquad 1 \\ \left[\begin{array}{l} \because 1 \text{ M } [\text{HCl}] \\ \text{又 } [\text{Ti}^{3+}] = 2 [\text{IO}_3^-] \\ [\text{Ti}^{3+}] = 2 [\text{ICl}_2^-] \end{array} \right] \end{array}$$

$$3E_{\text{eq}} = 3.25 \quad E_{\text{eq}} = 1.08$$

物理化學理論試題

1. 一莫耳的丙二酸 (malonic acid), $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$, 在熱卡計中加氧燃燒產生 207.1 kcal 的熱量, 若實驗時之溫度為 25°C , 試求一莫耳丙二酸在 25°C 、定壓下燃燒所產生之熱量?

答案: $\text{CH}_2(\text{COOH})_2(\text{S}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 3\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\ell)$

$$\Delta U = -207.1 \text{ kcal}$$

$$\Delta n_{\text{gas}} = 3 - 2 = 1$$

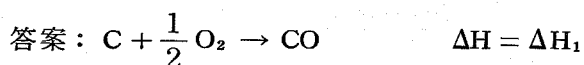
$$RT\Delta n_{\text{gas}} = 1.987 \times 298.2 \times 1 = 592 \text{ cal} \div 0.6 \text{ kcal}$$

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + RT\Delta n_{\text{gas}} \\ &= -207.1 + 0.6 = -206.5 \text{ kcal}\end{aligned}$$

2. 在 20°C , 1 atm 下, 下列反應之反應熱為:



試求 $\text{C} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$ 之反應熱?



$$-94.20 = \Delta H_1 - 67.65; \quad \Delta H_1 = -26.55 \text{ kcal}$$

3. 試求在 1 atm 下, 將 1 克的 -10°C 的冰變為 1 克 25°C 的水過程中, 其焓 (H) 及熵 (S) 之改變?

$$\text{冰的平均熱容量} = 0.494 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$$

$$\text{水的平均熱容量} = 1.00 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$$

$$\text{冰的熔化熱}(0^\circ\text{C}) = 79.69 \text{ cal/g}$$

答案: $dH = C_P dT \quad (P, \text{const})$

$$dS = C_P \frac{dT}{T} = C_P d \ln T \quad (P, \text{constant})$$

$$\Delta H = C_P (T_2 - T_1)$$

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta H = 10 \times 0.494 + 79.69 + 25 \times 1.00 = 109.6 \text{ cal}$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= 0.494 \ln \frac{273.16}{263.16} + \frac{79.69}{273.16} + 1.02 \ln \frac{298.16}{273.16} \\ &= 0.0184 + 0.2917 + 0.0876 = 0.397 \text{ cal deg}^{-1} \end{aligned}$$

4. 氣態二甲基乙醚在高溫時以第一階化學反應分解：



當二甲基乙醚注入一抽氣過之容器內（容器溫度保持為 504°C ），其壓力隨時間改變而不同，其數據如表：

t (sec)	P (mmHg)
390	408
777	488
1587	624
3155	779
∞	931

試以作圖法求得反應速率及反應半衰期。（在 504°C ）

答案： $(\text{CH}_3)_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$

(反應前) P_{e0} (反應後) P_e P_{CH_4} P_{H_2} P_{CO} (各個分壓 partial pressure)

$$P_{e0} - P_e = P_{\text{CH}_4} = P_{\text{H}_2} = P_{\text{CO}}$$

全部壓力

$$P = P_e + P_{\text{CH}_4} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{CO}} = 3P_{e0} - 2P_e$$

在 $t = \infty$ $P_e = 0$ 因此 $P_{\infty} = 3P_{e0}$

$$\text{在此實驗裏 } P_{e0} = \frac{1}{3} P_{\infty} = \frac{1}{3} \times 931 = 310.3 \text{ mm}$$

$$P_e = \frac{1}{2} (3P_{e0} - P) = \frac{1}{2} (931 - P)$$

第一階化學反應

$$C = C_0 e^{-kt} ; kt = (\ln 10) \times \log \frac{C_0}{C}$$

$$kt = (\ln 10) \times [\log P_{e0} - \log P_e]$$

以 $\log P_e$ 對 t 作圖，必須得截距 $\ln 10 \times \log P_{e0}$ ，從其斜率得

$$k = 4.48 \times 10^{-4} \text{ S}^{-1} \quad ; \quad \text{而 } t_{1/2} = 1550 \text{ sec}$$

5. 一溶液中含有 0.1M 氨水及 0.2M 甲基胺 (methylamine)。試問在 25°C 下，要加入多少毫升的 0.1M 鹽酸才可使此一溶液 $\text{pH} = 9.5$ 。(在 25°C 時氨水之 $\text{pK}_b = 4.75$ ；甲基胺 $\text{pK}_b = 3.26$ ； $\text{pK}_w = 14.00$ ；且所有活性係數均設為 1)

答案：假設加入 V_{mL} 0.1M HCl

$$\text{而 } \text{pH} = 9.50 \text{ 得 } [\text{OH}^-] = 10^{-14.00+9.50} = 10^{-4.50}$$

$$[\text{CH}_3\text{NH}_2] + [\text{CH}_3\text{NH}_3^+] = \frac{0.2 \times 50}{50 + V}$$

$$[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = \frac{0.1 \times 50}{50 + V} \quad ; \quad [\text{Cl}^-] = \frac{0.1V}{50 + V}$$

電荷平衡：

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{CH}_3\text{NH}_3^+] + [\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$$

平衡條件：

$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 10^{-4.75} \quad ; \quad \text{因此 } \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = 10^{-4.75+4.50} = 0.50$$

$$\text{同理得 } \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]} = 10^{-3.26+4.50} = 17.4$$

$$\text{則可得 } [\text{NH}_4^+] = \frac{0.1 \times 50}{50 + V} \cdot \frac{0.56}{1.56} = \frac{1.80}{50 + V}$$

$$[\text{CH}_3\text{NH}_3^+] = \frac{0.2 \times 50}{50 + V} \cdot \frac{17.4}{18.4} = \frac{9.46}{50 + V}$$

$$[\text{Cl}^-] = [\text{NH}_4^+] + [\text{CH}_3\text{NH}_3^+] \quad ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-])$$

$$= \frac{1.80 + 9.46}{50 + V} = \frac{0.1V}{50 + V}$$

$$\Rightarrow V = 113 \text{ mL}$$

6. 一束電子在電壓差為 8000V 之電場下加速，試求其加速後之速率、線性動量、及波長。

答案：加速後所得之能量為 8000 eV (指一個電子)

$$\begin{aligned} \text{Energy} &= 8000 \text{ eV} \Leftrightarrow 8000 \text{ eV} \times 1.6022 \times 10^{-19} \text{ J/eV} \\ &= 1.2818 \times 10^{-15} \text{ J} = \frac{1}{2}mv^2 \end{aligned}$$

$$v^2 = \frac{2 \times (1.2818 \times 10^{-15}) \text{ J}}{9.1096 \times 10^{-31} \text{ kg}} = 2.814 \times 10^{15} \text{ (mS}^{-1}\text{)}^2$$

$$v = 5.325 \times 10^7 \text{ mS}^{-1} \quad (\text{電子速率})$$

$$P = mv = 4.833 \times 10^{-23} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{S}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{6.6262 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{S}}{4.833 \times 10^{-23} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}} = 1.371 \times 10^{-11} \text{ m}$$

$$= 0.01371 \text{ nm} = 0.1371 \text{ \AA} \quad (\text{在 x 射線範圍})$$

$$\text{注意: } 1 \text{ J} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{S}^{-2}$$

7. 試計算在 Balmer 譜線序列中第五條譜線之波長，且此一譜線發生在何種光區？

答案：第五條 Balmer 譜線為 $n=7 \rightarrow n=2$ 其波數為

$$\bar{\nu} \cong \frac{1}{\lambda} = 109.678 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{7^2} \right) = 109.678 \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{49} \right)$$

$$= 25,181.2 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda = 3.97122 \times 10^{-5} \text{ cm} = 397.122 \text{ nm} = 3971.22 \text{ \AA}$$

(發生在可見光接近紫外光區)

8. 氮分子在電弧中加熱，光譜測量所得之相對分佈依振動狀態如下：

ν	0	1	2	3
N_ν / N_0	1.00	0.26	0.068	0.018

上表中 ν 為振動量子數， N_ν / N_0 為相對分佈率，試從上列所得數據證明此一分佈對振動狀態而言是處於熱平衡，並求此加熱溫度。

[N_2 之振動頻率為 2331 cm^{-1} (波數為單位)]

答案：若在熱平衡時 (指振動分佈)，因 $\epsilon = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h\nu$

$$N_\nu / N_0 = \exp(-\nu h\nu / kT) = [\exp(-h\nu / kT)]^\nu$$

(Boltzman 分佈)

$$\nu = 1 \quad N_1 / N_0 = 0.26$$

$$\nu = 2 \quad N_2 / N_0 = (0.26)^2 = 0.068$$

$$\nu = 3 \quad N_3 / N_0 = (0.26)^3 = 0.018$$

和實驗符合。

$$\text{其溫度為} \quad \exp(-h\nu / kT) = \exp(-hc\bar{\nu} / kT) = 0.26$$

$$-\ln 0.26 = \frac{(6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{S}) (3.00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{S}^{-1}) (2331 \times 10^2 \text{ m}^{-1})}{(1.381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}) T}$$

$$T = 2490 \text{ K}$$

無機化學理論試題(一)及答案

1. 一個化學元素的性質，大致可從該元素在週期表中的位置來推斷，但同中求異，異中存同，使用週期表時，要特別小心。

(1) 第一族元素 H、Li 和 Na 有何特別差異？

(2) F 與 Cl，O 與 S 的原子價有何特別的差異？ (20%)

答案：

- (1) H 為氣體，一般以 H_2 及 H_2O 等帶正 1 價的化合物存在。

Li, Na 為活性很強的金屬還原劑，其氧化物為鹼性，一般以 1+ 存在自然界中。

- (2) F 與 Cl，由於 F 是最強的氧化劑，所以其原子價為 1-，沒有例外。

但 Cl 的 size 較大，所以電負度較小，所以原子價有多變性，有 1-，1+，3+，5+，7+，如 Cl^- ， ClO^- ， ClO_2^- ， ClO_3^- ， ClO_4^- 。

O 與 S，向上 O 的電負度僅次於 F，也是很強的氧化劑，原子價為 2-，但也

有一些例外，如過氧化物 (1-)、超氧化物 ($\frac{1}{2}-$)。

S 的電負度較低，所以其原子價從 2- 到 6+ 皆有，如 S^{2-} ， SF_4 ， SF_6 ，

SO_3^{2-} ， SO_4^{2-} 。

2. Si 是地球地殼中含量最多的元素，通常以氧化物狀態存在 (寫出化學式?)，氧化矽經過複雜的化學步驟可轉化為矽烷 (化學式為何?)，再進一步可還原為元素矽。元素矽為現今廣泛使用的電晶體素材，具有半導體性 (什麼是半導體性? 它對溫度的依存性是如何?)，Ge, GaAs, $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 都是半導體，你能不能加以說明其中道理? (從價電子數目著想) (15%)

答案：矽的氧化物為 SiO_2 。

矽烷為與一般有機烷類似 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ 。但 n 通常很小，n 太大則矽烷不穩定。

所謂半導體性是介於導體與非導體之間之性質，其導電性隨溫度而變，一般是溫度越高，導電性越高。

Ge, GaAs, $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 其價電子數分別為 4, 8, 8, 為 4 的倍數, 剛好有電洞, 與自由電子的組合, 與 Si 一樣, 所以有半導體性。

3. 以第二週期元素 (Li, Be, B, C, N, O, F, Ne) 為例, 寫出這一系列元素的電子組態。這一系列元素與電子的作用 (游離能、電子親和力) 有何變異? (15%)

答案: Li: $1s^2 2s^1$ Be: $1s^2 2s^2$ B: $1s^2 2s^2 2p^1$

C: $1s^2 2s^2 2p^2$ N: $1s^2 2s^2 2p^3$ O: $1s^2 2s^2 2p^4$

F: $1s^2 2s^2 2p^5$ Ne: $1s^2 2s^2 2p^6$

電子親和力: 由於 F、O 皆為強氧化劑, 所以電子親和力強, 而 Li 和 Be 則為強還原劑, 所以電子親和力弱, 而 N 為半滿的 P 軌域, 電子親和力弱。

其序列為: $\text{Be} > \text{Ne} > \text{N} > \text{Li} > \text{B} > \text{C} > \text{O} > \text{F}$

游離能: 與電子親和力相反, F、O 要去掉電子很難, Ne 為最穩定元素, 所以游離其電子也很難, Li, Be 為氧化劑, 所以游離能低。

其順序為 $\text{Ne} > \text{F} > \text{N} > \text{O} > \text{C} > \text{Be} > \text{B} > \text{Li}$

無機化學理論試題(二)及答案

- 有一個雙核錯合物, $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$, 含有金屬—金屬間的肆鍵。
 - 寫出此化合物中, Mo 的氧化態。
 - 寫出此化合物中, Mo 的電子組態。
 - 那些 Mo 的軌域和配位子鍵結, 其混成軌域是什麼?
 - 說明 Mo-Mo 肆鍵中, Mo 所使用的軌域及其互相重疊的鍵結情形。

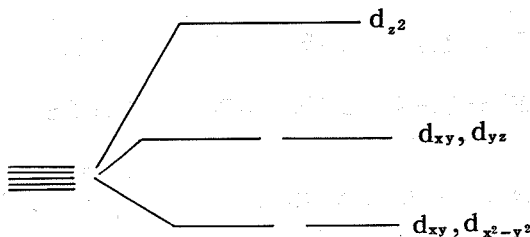
答案:

(a) 2+ (b) $[\text{Kr}] 4d^4$ (c) dsp^2 混合

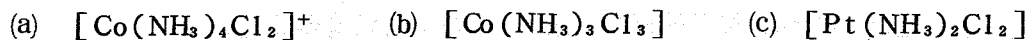
(d) Mo 各出 4 個電子, 以 d 軌域鍵結而成。

- 請推導出 d-軌域處在一個直線形的錯合物中, 例如 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, 其能階分裂的情形, 並標明其軌域符號。

答案:

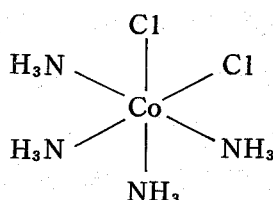
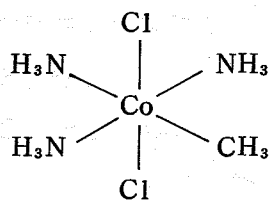


3. 畫出下列化合物的所有可能的異構物及其名稱。

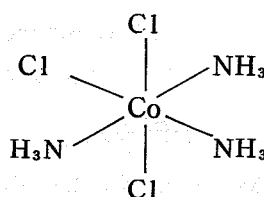
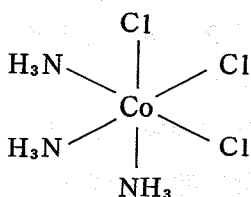


答案：

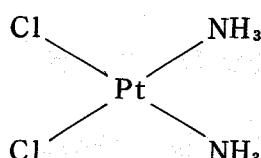
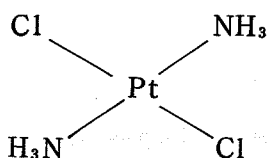
(a)



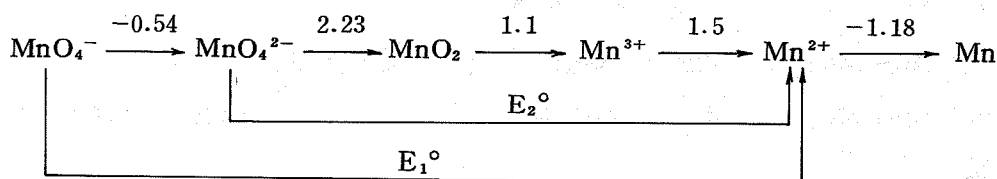
(b)



(c)



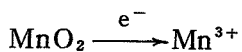
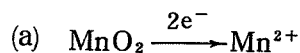
4. 過渡金屬可以有很多不同的氧化態，錳的情形如下：



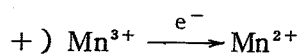
(a) 計算出 E_1° 及 E_2° 之電位。

(b) 其中之 Mn^{3+} 是否會發生自身氧化還原反應。

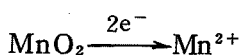
答案：



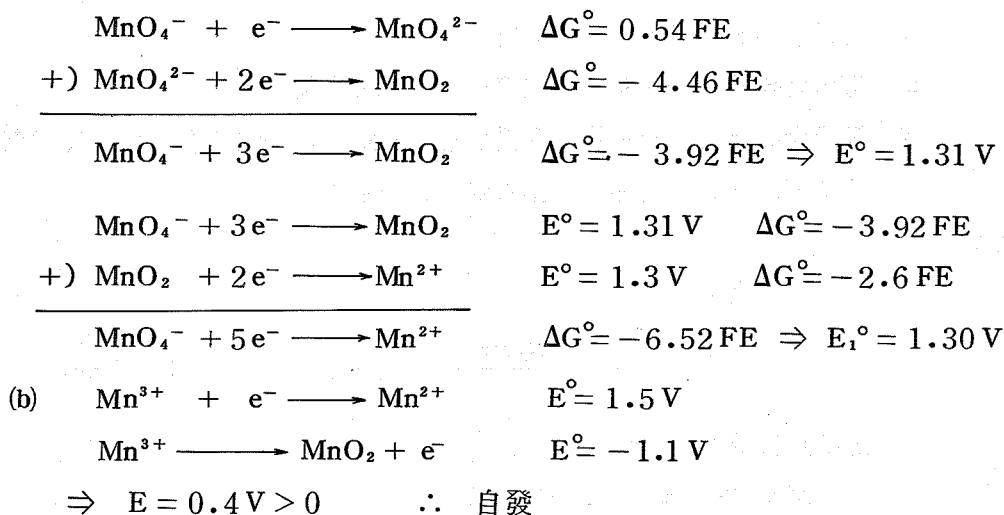
$E^\circ = 1.1 \text{ V} \quad \Delta G^\circ = -nFE^\circ = -1.1 \text{ FE}$



$E^\circ = 1.5 \text{ V} \quad \Delta G^\circ = -nFE^\circ = -1.5 \text{ FE}$



$\Delta G^\circ = -2.6 \text{ FE}^\circ \Rightarrow E_2^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} = 1.3 \text{ V}$



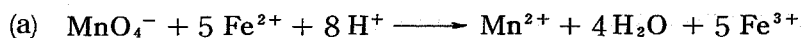
5. 欲滴定 Fe^{2+} 的含量，常使用 KMnO_4 溶液，進行氧化還原滴定。

(a) 寫出其反應平衡方程式，錳及鐵各有幾個電子轉移。

(b) 反應前， KMnO_4 溶液是深紫色，討論其原因。

(c) 反應後， Mn^{2+} 是無色的，討論其原因。

答案：



Mn 有 5 個電子，Fe 有 1 個。

(b) MnO_4^- 氧化態為 7+，沒有 d 軌域電子，應為無色，但 O 上的電子會移至 Mn 上，使得 Mn 略似帶有 d 電子，因此有顏色。

(c) Mn^{2+} 為 d^5 ，為 high spin，因電子若產生躍遷則會損失配對能，較不穩定，因此電子不躍遷，故為無色。

生物化學理論試題及答案

1. 大腸桿菌的組成及其 DNA 的遺傳訊息：

(1) 大腸桿菌為桿狀，長約 $2\mu\text{m}$ ，直徑為 $0.8\mu\text{m}$ ，圓柱體的體積為 $\pi r^2 h$ ，h 表示長度。

(a) 假如大腸桿菌的平均密度是 1.1 g/cm^3 ，其單個細胞的重量是多少？

(b) 大腸桿菌包含了 15,000 個直徑為 18nm 之圓球形核糖體來合成蛋白質，所以能快速生長和繁殖，試問這些核糖體在總體積中所佔的百分比是多少？

(2) 大腸桿菌 DNA 分子量約為 2.5×10^9 ，一個核苷酸對的平均分子量是 660，

每一個核苷酸對在 DNA 長度中為 0.34 nm 。

(a) 算出大腸桿菌 DNA 長度與真正的細胞大小比較。

(b) 假設大腸桿菌中的平均蛋白質包括了一鏈 400 個胺基酸，則大腸桿菌 DNA 分子可被譯成譯碼的最大蛋白質數目是多少？

答案：

(1) (a) 大腸桿菌之體積 (V) 為

$$V = \pi r^2 h = \pi \cdot \left(\frac{0.8 \mu\text{m}}{2} \right)^2 \cdot 2 \mu\text{m} = 1.0 \times 10^{-18} \text{ m}^3$$

是以此質量 (M) 為

$$\begin{aligned} M &= D \cdot V = 1.1 \text{ g/cm}^3 \cdot 1.0 \times 10^{-18} \cdot (10^2 \text{ cm})^3 \\ &= 1.1 \times 10^{-12} \text{ g} \end{aligned}$$

(b) 球形核糖體之體積 (V_r) 為

$$V_r = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{18 \text{ nm}}{2} \right)^3 = 3.05 \times 10^{-24} \text{ m}^3$$

所有核糖體之總體積 (V_R) 為

$$V_R = 15000 \cdot V_r = 4.6 \times 10^{-20} \text{ m}^3$$

是以核糖體佔整個大腸桿菌之體積百分比 (V_R/V) 為

$$V_R/V = \frac{4.6 \times 10^{-20} \text{ m}^3}{1.0 \times 10^{-18} \text{ m}^3} = 0.046 = 4.6 \%$$

(2) (a) 大腸桿菌 DNA 之總長度 (L) 為

$$L = 0.34 \frac{\text{nm}}{\text{核苷酸對}} \cdot \frac{2.5 \times 10^9}{660} \text{ 核苷酸對} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ m}$$

$$\therefore 1.3 \text{ mm} \gg 2.0 \mu\text{m} \quad \left(\frac{1.3 \text{ mm}}{2.0 \mu\text{m}} = 650 \right)$$

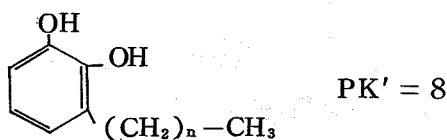
$\therefore$ DNA 必規則地緊密纏繞著。

(b) 3 核苷酸 $\leftrightarrow$ 1 密碼 $\leftrightarrow$ 1 胺基酸

$$\begin{aligned} &\frac{2.5 \times 10^9}{660} \text{ 核苷酸對} \cdot \frac{1 \text{ 密碼}}{3 \text{ 核苷酸對}} \cdot \frac{1 \text{ 胺基酸}}{1 \text{ 密碼}} \cdot \frac{1 \text{ 蛋白質}}{400 \text{ 胺基酸}} \\ &= 3156 \text{ 個蛋白質分子} \end{aligned}$$

2. (1) 野葛疹的處理：

兒茶酚 (Catechol) 以長鏈之烷基群取代之，而成為毒葛和毒櫟的混合物，而產生特殊的癢疹。

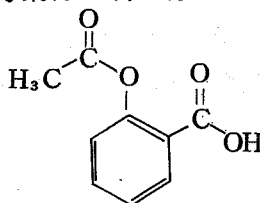


假如您意外地沾染上毒葛，您將採用下列何項處理方式去清理沾到的地方？證明您的選擇。

- (a) 以冷水清洗。
- (b) 以稀釋過的醋酸或檸檬汁清洗。
- (c) 以肥皂、水和小蘇打（碳酸氫鈉）清洗。

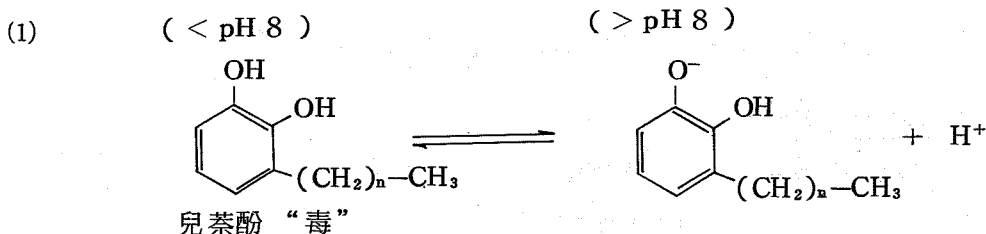
(2) pH 值及藥物的吸收：

阿斯匹靈為廣泛使用的藥物，屬弱酸， $pK' = 3.5$



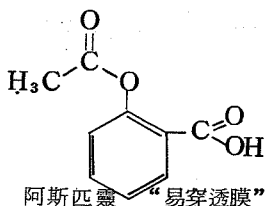
阿斯匹靈經由胃和小腸內層的細胞吸收而進入血液。一物質若要被吸收須先通過細胞膜，通過細胞膜則由分子的極性來決定：離子性的（帶電荷的）和高極性的分子通過的慢；而中性的、疏水性的分子通過得快。因為胃液的 pH 值約為 1，小腸的 pH 值約為 6，問經由何處的阿斯匹靈被吸收進入血液中較多？請詳細說明您的選擇。

答案：

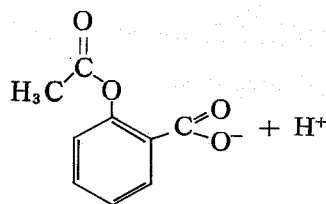


加入鹼性物質（答案(c)，如肥皂水、小蘇打……）可中和 H^+ 使反應向右進行加速毒物分解。

(2) ($< \text{pH } 3.5$)



($> \text{pH } 3.5$)



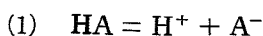
胃液中 $\text{pH} = 1 \ll \text{pK}'$ of 阿斯匹靈，反應向左，易吸收。

3. (1) 酸的 pK' 值之意義：對酸的 pK' 值之一般敘述是：當酸為半離子化時，酸的 pH 值，也就是酸及其共軛鹼以 50:50 混合存在之下的 pH 值，經由平衡常數之表示為開始，證明上列的關係是正確的。

(2) 配製標準緩衝溶液以校正 pH 計 (pH meter) :

商業用 pH 計上的玻璃電極其電效應和氫離子濃度成正比例。要把這種效應正確地轉換成 pH 值，玻璃電極必須用已知氫離子濃度的標準溶液來校正。試決定多少克重的磷酸二氫鈉 ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 式重 = 138.01) 及磷酸氫二鈉 (Na_2HPO_4 ; 式重 = 141.98) , 可配製 1 升之標準緩衝溶液 $\text{pH} = 7.0$? 總磷酸濃度是 0.1 M , 二氫離子磷酸鹽之 pK' 在 25°C 時是 6.68 。

答案：



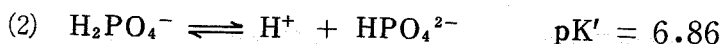
$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$\log K_a = \log [\text{H}^+] + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

當 $[\text{A}^-]:[\text{HA}] = 50:50 = 1:1$, $\log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 0$

$$\text{pH} = \text{pK}_a$$



$$\text{pH} = \text{pK}' + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

$$7.0 = 6.68 + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

$$0.32 = \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \quad \therefore \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 2.09$$

假設 Na_2HPO_4 X g ; $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Y g

$$\left(\frac{X}{141.98} \right) \left(\frac{Y}{138.01} \right) = 2.09 \quad \therefore \frac{X}{Y} = 2.15$$

$$\frac{X}{141.98} + \frac{Y}{138.01} = 0.1 \text{ mole}$$

$$\frac{2.15Y}{141.98} + \frac{Y}{138.01} = 0.1 \quad \therefore Y = \frac{4.47 \text{ g NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}{X = \frac{9.60 \text{ g Na}_2\text{HPO}_4}$$

4. (1) 多胜肽的淨電價：

一個由腦分離出來的多胜肽，其順序如下：

Glu-His-Trp-Ser-Tyr-Gly-Leu-Arg-Pro-Gly

(a) 試問分子在 pH = 3、pH = 5.5、pH = 8、pH = 11 的環境下，其淨電價各為何？

(b) Glu, His, Ser, Tyr, Arg 之 R 基團的 pK' 值分別為 4.3, 6.0, 13.6, 10, 12.48，而此多胜肽之 $^+\text{NH}_3$ 及 COO^- 兩端之 pK_a 值分別為 9.67 及 2.34。試估計此多胜肽之等電點 pH 值（即 pI 值）。

(2) 多胜肽的電泳 (Electrophoresis)：

當已離子化的胺基酸和胜肽，放在電場中，則會依據 pH 值移動至正極或負極。這項已被廣泛利用的技術是以各胜肽的不同淨電價來分開它們。又胜肽上的淨電價可以藉著改變介質的 pH 值而加以變更。請對下列的每一個胺基酸和胜肽，在所予的 pH 值下，決定其移動的方向（正極或負極）。

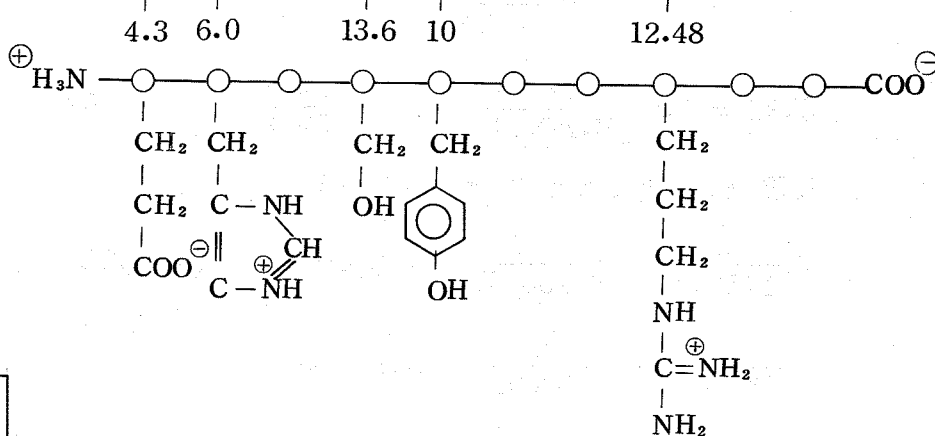
(a) Glu [pH = 7]

(b) Asp-His [pH = 1]

(c) Asp-His [pH = 10]

答案：

(1) 9.67 - Glu - His - Trp - Ser - Tyr - Gly - Leu - Arg - Pro - Gly - 2.34



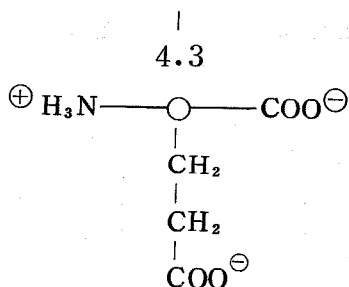
pH	分子之淨電荷								
3	+2	⊕	○	⊕	○	○	⊕	⊖	
5.5	+1	⊕	⊖	⊕	○	○	⊕	⊖	
8	0	⊕	⊖	○	○	○	⊕	⊖	
11	-2	○	⊖	○	○	⊖	⊕	⊖	

∴ pI = ~ 8 (介於 pH = 6.0 ~ 9.67 之間)

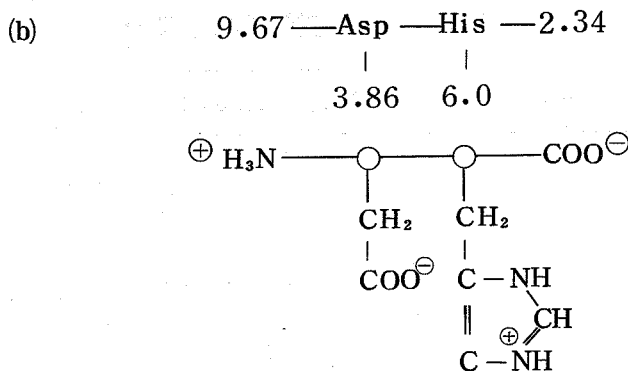
pH	分子之淨電荷	若欲求得較精確之推斷則可進一步分析如下：							
6.0	$+\frac{1}{2}$	⊕	⊖	$(+\frac{1}{2})$	○	○	⊕	⊖	
0~9.67	0	⊕	⊖	○	○	○	⊕	⊖	
9.67	-1	$(+\frac{1}{2})$	⊖	○	○	$(-\frac{1}{2})$	⊕	⊖	

$$\therefore \text{pI} = 6.0 + \frac{9.67 - 6.0}{3} = 7.2$$

(2) (a) 9.67 — Glu — 2.34



pH = 7 ⊕ ⊖ ⊖ ∴ 淨電荷 - 1，移向正極



pH = 1 $\oplus$ $\bigcirc$ $\oplus$ $\bigcirc$ $\therefore$ 淨電荷 +2，移向負極。

(c) pH = 10 $\left(+\frac{1}{2}\right)$ $\ominus$ $\bigcirc$ $\ominus$ $\therefore$ 淨電荷 $-\frac{3}{2}$ ，移向正極。

5. 決定腦的胜肽白胺基腦內素 (Leucine Enkephalin) 的排列次序：

近年已從正常腦部組織中分離出一群多胜肽，它們可以影響腦某些部份的神經傳遞。這些多胜肽稱為類鴉片 (Opioids)，因為它們可與一些特別接受者結合，像一些鎮定劑，如嗎啡 (morphine) 和奈酮 (maloxone)。故類鴉片類似鎮定劑的某些特性。有些研究者把這種多胜肽視為“腦部鎮痛劑”，據下列資料，請定出類鴉片白胺基腦內素 (opiod leucine enkephalin) 之胺基酸的順序，並解釋您的結構與每一項資料的一致性。

- (1) 在 110°C 用 1M HCl 完全水解，接著用胺基酸分析，得知 Gly、Leu、Phe 和 Tyr 以 2:1:1:1 之莫耳比例出現。
- (2) 用 2,4-二硝基基氟苯 (2,4-dinitrofluorobenzene) 處理此多胜肽，接著用完全水解和色層分析法得知有酰胺酸 (tyrosine) 的 2,4-二硝基衍生物出現，而無游離的酰胺酸存在。
- (3) 用凝乳胰蛋白酶 (Chymotrypsin) 將此多胜肽部份水解，接著用色層分析法得 Leu、Tyr 和一較小胜肽。將此較小之胜肽完全水解，接著用胺基酸分析，得知 Gly 和 Phe 以 2:1 之莫耳比例出現。

答案：

(1) Gly : Leu : Phe : Tyr = 2 : 1 : 1 : 1

(2) $\therefore$ DNF-Tyr

$\therefore$ Tyr 必在 N 端。

(3) 凝乳胰蛋白酶可在 $\text{Phe}\uparrow$, $\text{Tyr}\uparrow$, $\text{Trp}\uparrow$ 之 C 端裂解 Leu , $\text{Tyr}\uparrow$

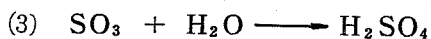
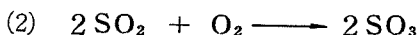
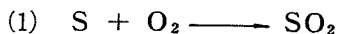
Gly : $\text{Phe}\uparrow$

2 : 1

$\text{Tyr}\uparrow - \text{Gly} - \text{Gly} - \text{Phe}\uparrow - \text{Leu}$

應用化學理論試題及答案

1. 以接觸法製造硫酸的反應如下：



若欲設計一座容量 200 噸/天，而濃度為 66°Be (波美度) ($93.2\text{wt}\% \text{H}_2\text{SO}_4$) 之硫酸工廠，試求出：

(a) 此工廠每天需要若干噸純硫？

(b) 每天所需之氧氣為若干噸？

(c) 對於反應(3)，其每天所需之水為若干噸？

(不包含用以稀釋酸至 66°Be 所需的水)

(d) 將 H_2SO_4 稀釋至 66°Be ，每天需水若干噸？(在(c)中所求出者以外)

答案：

(a) $200 \times 0.932 = 186.4$ 噸

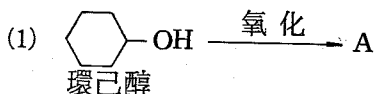
$186.4 \times \frac{32}{98} = 60.87$ 噸純 S

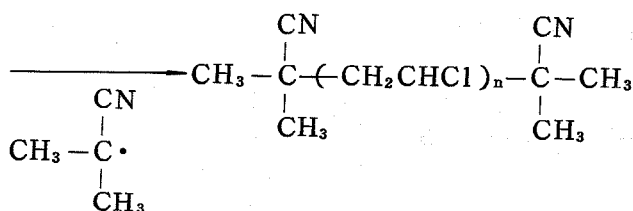
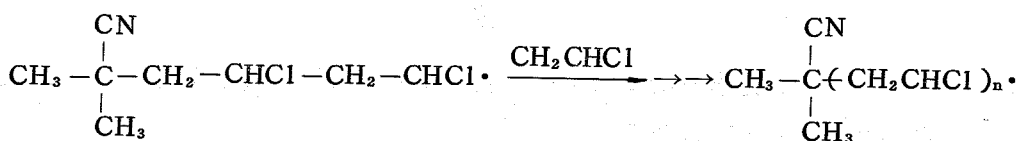
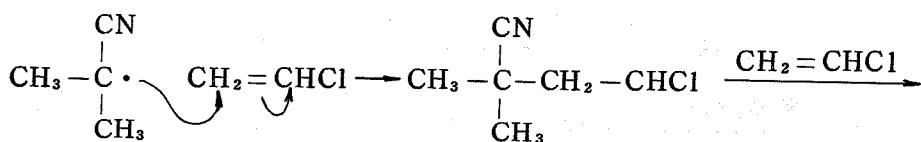
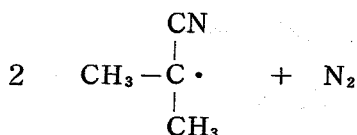
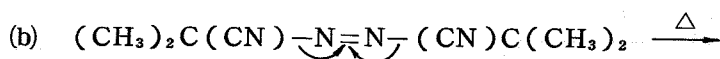
(b) $186.4 \times \frac{16 \times 3}{98} = 91.30$ 噸 O_2

(c) $186.4 \times \frac{18}{98} = 34.24$ 噸 H_2O

(d) $200 - 186.4 = 13.6$ 噸 H_2O

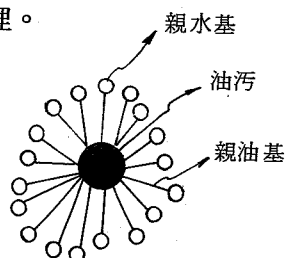
2. 耐隆 6 纖維由於具有很好的強度、彈性、韌性，故廣泛應用於魚網、簾布等工業產品，以及婦女用襪類織物等民生用品。耐隆 6 係由己內醯胺經開環反應後聚合而得。而己內醯胺則可以利用環己醇為起始物，經下列反應製得：





4. 請舉例說明“清潔劑”(Detergents)清除油污的原理。

答案：清潔劑有親油基及親水基兩部分，當濃度高於臨界微泡濃度(CMC)，油污會因微泡之存在而溶解。此乃溶化作用，故可達清除油污的效果。微泡圖如右：



5. 請列化學式闡述如何由“石油化學品”製造“聚酯”(Polyesters)原料(供聚酯纖維或寶特瓶等應用)。

