

Chemistry for Life,  
Chemistry for better Life



## 理論競賽

試題與參考解答及評分標準



**2006. 7. 7**  
**Gyeongsan, Korea**

## 一般規定

- 每一頁的答案紙上都必須寫上你的名字和代碼。
- 你有五小時來完成本次測驗。當停止的指令下達後仍繼續作答者，將以零分計算。
- 把你的答案和計算過程寫在規定的地方。
- 只可以使用大會提供筆和計算機。
- 原子量一定要使用所附週期表上之數值。
- 本試卷共有21頁的試題和19頁的答案紙。
- 你可以要求英文題目。
- 若要上廁所，要告訴助理人員。
- 做完後，將所有的紙張（題目和答案）全部放進信封袋裡，並封好信封。
- 請留在座位上，直到宣布可以離開。

# Periodic Table of Elements

*with atomic masses*

<b>1</b> <b>H</b> 1.01																	<b>2</b> <b>He</b> 4.00
<b>3</b> <b>Li</b> 6.94	<b>4</b> <b>Be</b> 9.01											<b>5</b> <b>B</b> 10.81	<b>6</b> <b>C</b> 12.01	<b>7</b> <b>N</b> 14.01	<b>8</b> <b>O</b> 16.00	<b>9</b> <b>F</b> 19.00	<b>10</b> <b>Ne</b> 20.18
<b>11</b> <b>Na</b> 22.99	<b>12</b> <b>Mg</b> 24.31											<b>13</b> <b>Al</b> 26.98	<b>14</b> <b>Si</b> 28.09	<b>15</b> <b>P</b> 30.97	<b>16</b> <b>S</b> 32.07	<b>17</b> <b>Cl</b> 35.45	<b>18</b> <b>Ar</b> 39.95
<b>19</b> <b>K</b> 39.10	<b>20</b> <b>Ca</b> 40.08	<b>21</b> <b>Sc</b> 44.96	<b>22</b> <b>Ti</b> 47.88	<b>23</b> <b>V</b> 50.94	<b>24</b> <b>Cr</b> 52.00	<b>25</b> <b>Mn</b> 54.94	<b>26</b> <b>Fe</b> 55.85	<b>27</b> <b>Co</b> 58.93	<b>28</b> <b>Ni</b> 58.69	<b>29</b> <b>Cu</b> 63.55	<b>30</b> <b>Zn</b> 65.39	<b>31</b> <b>Ga</b> 69.72	<b>32</b> <b>Ge</b> 72.61	<b>33</b> <b>As</b> 74.92	<b>34</b> <b>Se</b> 78.96	<b>35</b> <b>Br</b> 79.90	<b>36</b> <b>Kr</b> 83.80
<b>37</b> <b>Rb</b> 85.47	<b>38</b> <b>Sr</b> 87.62	<b>39</b> <b>Y</b> 88.91	<b>40</b> <b>Zr</b> 91.22	<b>41</b> <b>Nb</b> 92.91	<b>42</b> <b>Mo</b> 95.94	<b>43</b> <b>Tc</b> 98.91	<b>44</b> <b>Ru</b> 101.07	<b>45</b> <b>Rh</b> 102.91	<b>46</b> <b>Pd</b> 106.42	<b>47</b> <b>Ag</b> 107.87	<b>48</b> <b>Cd</b> 112.41	<b>49</b> <b>In</b> 114.82	<b>50</b> <b>Sn</b> 118.71	<b>51</b> <b>Sb</b> 121.76	<b>52</b> <b>Te</b> 127.60	<b>53</b> <b>I</b> 126.90	<b>54</b> <b>Xe</b> 131.29
<b>55</b> <b>Cs</b> 132.91	<b>56</b> <b>Ba</b> 137.3	<b>57-71</b>	<b>72</b> <b>Hf</b> 178.49	<b>73</b> <b>Ta</b> 180.95	<b>74</b> <b>W</b> 183.84	<b>75</b> <b>Re</b> 186.21	<b>76</b> <b>Os</b> 190.23	<b>77</b> <b>Ir</b> 192.22	<b>78</b> <b>Pt</b> 195.08	<b>79</b> <b>Au</b> 196.97	<b>80</b> <b>Hg</b> 200.59	<b>81</b> <b>Tl</b> 204.38	<b>82</b> <b>Pb</b> 207.19	<b>83</b> <b>Bi</b> 208.98	<b>84</b> <b>Po</b> 208.98	<b>85</b> <b>At</b> 209.99	<b>86</b> <b>Rn</b> 222.02
<b>87</b> <b>Fr</b> 223	<b>88</b> <b>Ra</b> 226	<b>89-103</b>	<b>104</b> <b>Rf</b> 261	<b>105</b> <b>Db</b> 262	<b>106</b> <b>Sg</b> 263	<b>107</b> <b>Bh</b> 264	<b>108</b> <b>Hs</b> 265	<b>109</b> <b>Mt</b> 268									

<b>57</b> <b>La</b> 138.91	<b>58</b> <b>Ce</b> 140.12	<b>59</b> <b>Pr</b> 140.91	<b>60</b> <b>Nd</b> 144.24	<b>61</b> <b>Pm</b> 144.92	<b>62</b> <b>Sm</b> 150.36	<b>63</b> <b>Eu</b> 151.96	<b>64</b> <b>Gd</b> 157.25	<b>65</b> <b>Tb</b> 158.93	<b>66</b> <b>Dy</b> 162.50	<b>67</b> <b>Ho</b> 164.93	<b>68</b> <b>Er</b> 167.26	<b>69</b> <b>Tm</b> 168.93	<b>70</b> <b>Yb</b> 173.04	<b>71</b> <b>Lu</b> 174.97
<b>89</b> <b>Ac</b> 227	<b>90</b> <b>Th</b> 232	<b>91</b> <b>Pa</b> 231	<b>92</b> <b>U</b> 238	<b>93</b> <b>Np</b> 237	<b>94</b> <b>Pu</b> 244	<b>95</b> <b>Am</b> 243	<b>96</b> <b>Cm</b> 247	<b>97</b> <b>Bk</b> 247	<b>98</b> <b>Cf</b> 251	<b>99</b> <b>Es</b> 252	<b>100</b> <b>Fm</b> 257	<b>101</b> <b>Md</b> 258	<b>102</b> <b>No</b> 259	<b>103</b> <b>Lr</b> 262

## 常數與有用的公式

氣體常數  $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

法拉第常數  $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$

標準壓力:  $p = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

標準溫度:  $T = 25^\circ\text{C} = 298.15 \text{ K}$

亞佛加厥數  $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

普朗克常數  $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$

光速 (真空)  $c = 3.00 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \Delta G = -nFE$$

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K \quad \Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln Q \quad \text{with } Q = \frac{\text{product of } c(\text{products})}{\text{product of } c(\text{reactands})}$$

$$\Delta H(T_1) = \Delta H^0 + (T_1 - 298.15 \text{ K}) \cdot C_p \quad (C_p = \text{constant})$$

Arrhenius (阿瑞尼士) 方程式  $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$

理想氣體定律  $pV = nRT$

Nernst 方程式  $E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}}$

Beer-Lambert 定律  $A = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon c \cdot d$

$$V (\text{圓柱體積}) = \pi r^2 h$$

$$A (\text{球表面積}) = 4\pi r^2$$

$$V (\text{球體積}) = \frac{4}{3} \pi r^3$$

$$1 \text{ J} = 1 \text{ N m}$$

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

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

$$1 \text{ W} = 1 \text{ A V} = 1 \text{ J s}^{-1}$$

$$1 \text{ C} = 1 \text{ A s}$$

## 1. 亞佛加厥數

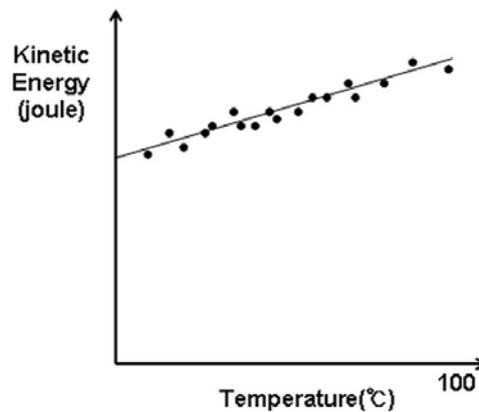
(5 分)

現有相同大小之球形水滴分散於氫氣之中。實驗發現在  $27^{\circ}\text{C}$  時，每一水滴的直徑為  $1.0\ \mu\text{m}$  (微米)，並且與氫氣不斷進行碰撞，形成一個熱平衡系統。假設水滴彼此間不會發生碰撞。在  $27^{\circ}\text{C}$  時，這些水滴的平均速率為  $0.50\ \text{cm/s}$ 。水滴的密度為  $1.0\ \text{g/cm}^3$ 。

1-1. 計算水滴在  $27^{\circ}\text{C}$  時的平均動能 ( $mv^2/2$ )。球體的體積為  $(4/3)\pi r^3$ ， $r$  是其半徑。

若溫度改變，水滴大小與速率也會跟著改變。實驗發現在  $0^{\circ}\text{C}$  到  $100^{\circ}\text{C}$  之間，水滴的平均動能

隨溫度呈線性的變化，如下圖所示。假定低於  $0^{\circ}\text{C}$  一直到絕對零度，此線性關係仍然適用。



當系統處於熱平衡，不論粒子大小為何，其平均動能皆相同（此即所謂的均分原理，equipartition theorem）。氫氣的定容比熱為  $0.31\ \text{J g}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，原子量為 40。

1-2. 在不用到理想氣體定律、氣體常數與波茲曼常數的條件下，計算亞佛加厥數的大小。

**1-1.**

水滴的質量:

$$m = V \rho = [(4/3) \pi r^3] \rho = (4/3) \pi (0.5 \times 10^{-6} \text{ m})^3 (1.0 \text{ g/cm}^3)$$

$$= 5.2 \times 10^{-16} \text{ kg}$$

⇒ 10 分

27°C 的平均動能:

$$KE = mv^2/2 = (5.2 \times 10^{-16} \text{ kg}) (0.51 \times 10^{-2} \text{ m/s})^2/2$$

$$= 6.9 \times 10^{-21} \text{ kgm}^2/\text{s}^2 = \underline{\underline{6.9 \times 10^{-21} \text{ J}}}$$

⇒ 15 分

**1-2.**

氫氣原子的平均動能和水滴相同

而動能在  $-273^\circ\text{C}$  時為 0由圖示中可知氫氣原子的動能與溫度為線性關係:  $KE = aT$  (absolute temperature)

$$a = KE/T = 6.9 \times 10^{-21} \text{ J} / (27 + 273 \text{ K}) = 2.3 \times 10^{-23} \text{ J/K} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{25 \text{ 分}}$$

S: 氫氣的比熱      N: 1 克氫氣所佔有的原子數目

$$S = 0.31 \text{ J/g K} = a \times N$$

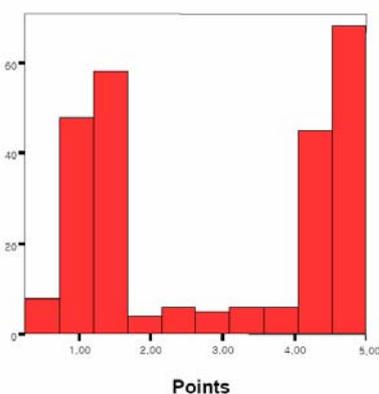
$$N = S/a = (0.31 \text{ J/g K}) / (2.3 \times 10^{-23} \text{ J/K}) = 1.4 \times 10^{22} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{30 \text{ 分}}$$

亞佛加厥數 ( $N_A$ ): 40 克氫氣所佔有的原子數目

$$N_A = (40)(1.4 \times 10^{22}) = \underline{\underline{5.6 \times 10^{23}}} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{20 \text{ 分}}$$

**Theoretical Test No.1: Avogadro's Number**

Frequency



## 2. 氫氣的偵測

(5 分)

氫充滿於宇宙之間。宇宙中的生命是建構在氫的上面。

- 2-1. 宇宙中約有  $10^{23}$  個恆星。假定這些恆星與我們的太陽相似（半徑：700,000 公里；密度： $1.4 \text{ g/cm}^3$ ；總質量中氫佔 3/4，氦佔 1/4）。估算宇宙所有恆星中所含質子的總數，只須一位有效數字。

在西元 1920 年，Cecila Payne 從恆星的光譜分析中發現，氫是大多數恆星中最豐沛的元素。

- 2-2. 氫原子的電子能階的能量為  $-C/n^2$  ( $n$  為主量子數， $C$  為一常數)。能量為零時，代表電子與質子分離無限遠。若是要偵測  $n=2 \rightarrow n=3$  的躍遷（即 Balmer 系列中 656.3nm 的譜線），氫原子基態中的電子必須先被激發到  $n=2$  的狀態。由上述數據，計算  $n=1 \rightarrow n=2$  的星光吸收譜線的波長，單位用 nm。

- 2-3. 在定溫下，黑體輻射最強處之波長 ( $\lambda$ ) 與其溫度 ( $T$ ) 符合  $\lambda T = 2.9 \times 10^{-3} \text{ m K}$  之關係，此即 Wien 定律。現有一恆星所發射的黑體輻射最強處之波長，正好對應到氫原子的  $n=1 \rightarrow n=2$  之激發能量，利用 Wien 定律，計算此恆星的表面溫度。

由於質子與電子磁矩的作用，氫的基態分裂為兩條精細的能階 (hyperfine levels)。在西元 1951 年，Purcell 發現一條頻率為 1420 MHz 的譜線，是來自星際空間中的氫之精細能階間的躍遷。

- 2-4. 在星際空間中的氫原子不同電子能階間的躍遷是無法被星光所激發。但是，宇宙背景輻射，相當於是 2.7 K 的黑體輻射，卻可以導致精細能階間的躍遷。某一黑體的最大輻射強度對應到 1420 MHz 的躍遷，計算此黑體的溫度。

- 2-5. Wien 利用極低壓的氫氣放電產生氫離子，並且決定其荷質比( $e/m$ )，此值在當時所測量的各種氣體中是最高的。在西元 1919 年，拉塞福用  $\alpha$  粒子撞擊氮，觀察到所放射出來的帶正電粒子 ( $^{14}\text{N} + ^4\text{He} \rightarrow (\quad) + ^1\text{H}$ )，恰為 Wien 所觀察到的氫離子。拉塞福將此種粒子命名為“質子”。在答案卷的括弧內填入你的答案。

2-1.

$$\text{星球的質量} = (4/3)(3.1)(7 \times 10^8 \text{ m})^3 (1.4 \text{ g}/10^{-6} \text{ m}^3) = 2 \times 10^{33} \text{ g}$$

$$\text{星球中質子的質量} = (2 \times 10^{33} \text{ g})(3/4 + 1/8) = 1.8 \times 10^{33} \text{ g}$$

$$\text{星球中質子的數目} = (1.8 \times 10^{33} \text{ g})(6 \times 10^{23} / \text{g}) = 1 \times 10^{57}$$

$$\text{宇宙中星球質子的數目} = (1 \times 10^{57})(10^{23}) = \underline{1 \times 10^{80}} \quad \Rightarrow \quad 30 \text{ 分}$$

計分原則:

$$\text{Volume} = (4/3)(3.14)\text{半徑}^3 \times \text{密度}; 4 \text{ 分} \quad 1 \text{ 莫耳} = 6 \times 10^{23}; 4 \text{ 分}$$

$$\text{宇宙中質子的總數} = \text{星球中質子的數目} \times 10^{23}; 2 \text{ 分} \quad \text{由氫氣而來的質量片斷} = (3/4)(1/1); 5 \text{ 分}$$

$$\text{由氮氣而來的質量片斷} = (1/4)(2/4); 10 \text{ 分}$$

2-2.

$$\Delta E(2 \rightarrow 3) = C(1/4 - 1/9) = 0.1389 C \quad \lambda(2 \rightarrow 3) = 656.3 \text{ nm}$$

$$\Delta E(1 \rightarrow 2) = C(1/1 - 1/4) = 0.75 C$$

$$\lambda(1 \rightarrow 2) = (656.3)(0.1389/0.75) = 121.5 \text{ nm} \quad \Rightarrow \quad 30 \text{ 分}$$

◎直接使用雷德堡常數不扣分。如果使用不同的單位則扣15分(Hz, etc.)

2-3.

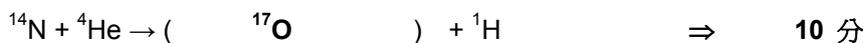
$$T = (2.9 \times 10^{-3} \text{ m K}) / 1.215 \times 10^{-7} \text{ m} = 2.4 \times 10^4 \text{ K} \quad \Rightarrow \quad 10 \text{ 分}$$

2-4.

$$\lambda = 3 \times 10^8 \text{ m} / 1.42 \times 10^9 = 0.21 \text{ m}$$

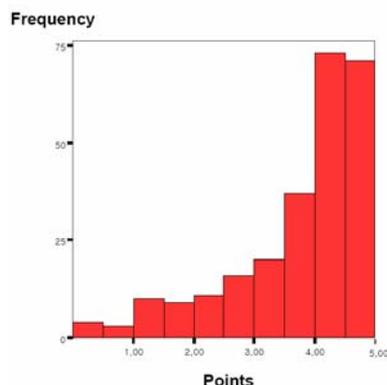
$$T = (2.9 \times 10^{-3} \text{ m K}) / 0.21 \text{ m} = 0.014 \text{ K} \quad \Rightarrow \quad 20 \text{ 分}$$

2-5.



O-17 及  ${}^{17}_8\text{O}$  的寫法也可以

Theoretical Test No.2: Detection of Hydrogen



### 3. 星際化學

(5 分)

一般認為早期星際間的化學現象可能是地球生命起源的前奏曲。分子可在星際空間中，經由灰塵微粒的表面之非均相反應而形成，通常稱這些微粒為星際間的冰粒（IIGs）。想像 H 與 C 原子在 IIG 的表面反應，然後形成 CH。產物 CH 有可能直接從表面脫附，或著進一步透過在表面上的移動，與其他吸附的氫原子反應而形成 CH<sub>2</sub> 或是 CH<sub>3</sub> 等物質。

這些吸附分子根據它們跳躍時的能量，可能永久地離開表面（脫附，desorption）或是回到表面上新的位置（遷移，migration）。脫附與遷移速率都符合 Arrhenius 公式，

$k = A \exp(-E/RT)$ ，其中  $k$  的是脫附或是遷移的速率常數， $A$  是跳躍頻率， $E$  則是此兩過程所對應的活化能。

**3-1.** CH 從 IIG 的表面脫附是一級動力學過程。計算在溫度 20 K 時，CH 在 IIG 表面的平均停留時間 (生命期)。假定  $A = 1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$  及  $E_{\text{des}} = 12 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

**3-2.** 計算某一個 CH 基團，從其初始位置透過逐步在表面跳躍，移動到 IIG 的另一面所需之最短時間。假設表面遷移的活化能( $E_{\text{mig}}$ ) 為  $6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，而且 IIG 為一個半徑為  $0.1 \mu\text{m}$  之球體。每一次表面遷移使得此基團朝向另一面前進  $0.3 \text{ nm}$ 。寫下你的計算過程，並從下列(a)-(e)選項中，挑出你的答案

(a)  $t \leq 1 \text{ day}$                       (b)  $10 \text{ day} \leq t \leq 10^2 \text{ yr}$                       (c)  $10^3 \text{ yr} \leq t \leq 10^6 \text{ yr}$

(d)  $10^7 \text{ yr} \leq t \leq 10^{10} \text{ yr}$                       (e)  $t \geq 10^{11} \text{ yr}$

**3-3.** 考慮 CO 與 H<sub>2</sub> 結合為 H<sub>2</sub>CO 的反應，有金屬催化下的活化能為  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。溫度為 300 K 時，在每一個金屬催化點上每秒鐘可產生 1 個甲醛分子。如果反應發生在溫度 20 K 時，估算每個金屬催化點上甲醛分子的生成速率，單位須用：甲醛分子數/金屬催化點/年。

3-4. 下列三個有關星際化學的敘述：

- (a) 大部分的 CH 基團透過表面遷移，在碰到其他反應物之前，就已脫附。
- (b) 在星際空間中，IIGs 可以幫助簡單分子變成複雜分子。
- (c) 在宇宙的整個年齡中 ( $1 \times 10^{10}$  yr)，若要在 IIG (20 K) 表面有明顯的反應發生，此反應的活化能必須非常小。

從下列選單中，選出正確敘述的組合，並在答案卷中圈出。

(a)      (b)      (c)      (a, b)      (a, c)      (b, c)      (a, b, c)

<p><b>3-1.</b></p> $k_{\text{des}} = A \exp(-E_{\text{des}}/RT)$ $= (1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1})(5 \times 10^{-32}) = 5 \times 10^{-20} \text{ s}^{-1} \text{ at } T = 20 \text{ K} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{10 \text{ 分}}$ <p>表面停留時間, <math>\tau_{\text{residence}} = 1 / k_{\text{des}} = 2 \times 10^{19} \text{ s} = \underline{6 \times 10^{11} \text{ yr}} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{20 \text{ 分}}</math></p> <p>(<math>\tau_{\text{half-life}}</math> 全部得分的寫法 = <math>\ln 2 / k_{\text{des}} = 1 \times 10^{19} \text{ s} = 4 \times 10^{11} \text{ yr}</math>)</p>	<p>平均停留時間 (生命期) = <math>\mathbf{2 \times 10^{19} \text{ s}}</math></p>
<p><b>3-2.</b></p> <p>分子遷移距離: <math>x = \pi r = 300 \text{ nm}</math>.</p> $k_{\text{mig}} = A \exp(-E_{\text{mig}}/RT)$ $= (1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1})(2 \times 10^{-16}) = 2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ at } T = 20 \text{ K} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{5 \text{ 分}}$ <p>跳躍所需的平均時間, <math>\tau = 1 / k_{\text{mig}} = 5 \times 10^3 \text{ s}</math></p> <p>移動 300 nm 所需的時間</p> $= (300 \text{ nm} / 0.3 \text{ nm}) \text{ jumps} \times (5 \times 10^3 \text{ s} / \text{jump}) = 5 \times 10^6 \text{ s} = \underline{50 \text{ 天}} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{15 \text{ 分}}$ <p>(使用 random-walk model 進行計算也得滿分 例如：  <math>t = \tau (x/d)^2 = 5 \times 10^9 \text{ s} = 160 \text{ yr}</math>. The answer is still (b).)</p>	<p>(a)      <b>(b)</b>      (c)      (d)      (e)</p> <p style="margin-left: 100px;"><b>10 分</b></p>
<p><b>3-3.</b></p> $k(20 \text{ K}) / k(300 \text{ K}) = \exp[(E/R) (1/T_1 - 1/T_2)] = e^{-112} = \sim 10^{-49}$ <p>所給予的反應方程式 <math>\Rightarrow \quad \mathbf{15 \text{ 分}}</math></p> <p>在 20 K 時甲醛生產速率 = <math>\sim 10^{-49} \text{ molecule/site/s} = \sim 10^{-42} \text{ molecule/site/yr} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{10 \text{ 分}}</math></p> <p>(此反應在 <math>(1 \times 10^{10} \text{ yr})</math> 之間都不會發生)</p>	<p>速率 = <math>\mathbf{10^{-42} \text{ molecules/site/yr}}</math></p>

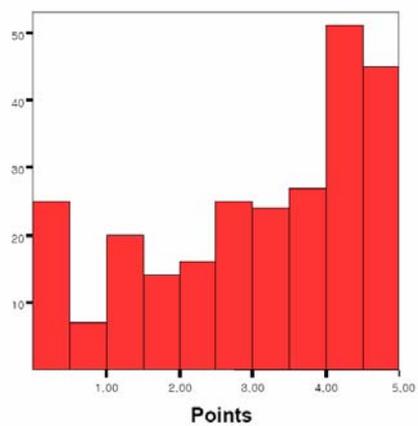
3-4. 圈選一個

(a) (b) (c) (a, b) (a, c) **(b, c)** (a, b, c)

(15 分，選錯為 0 分)

Theoretical Test No.3: Interstellar Chemistry

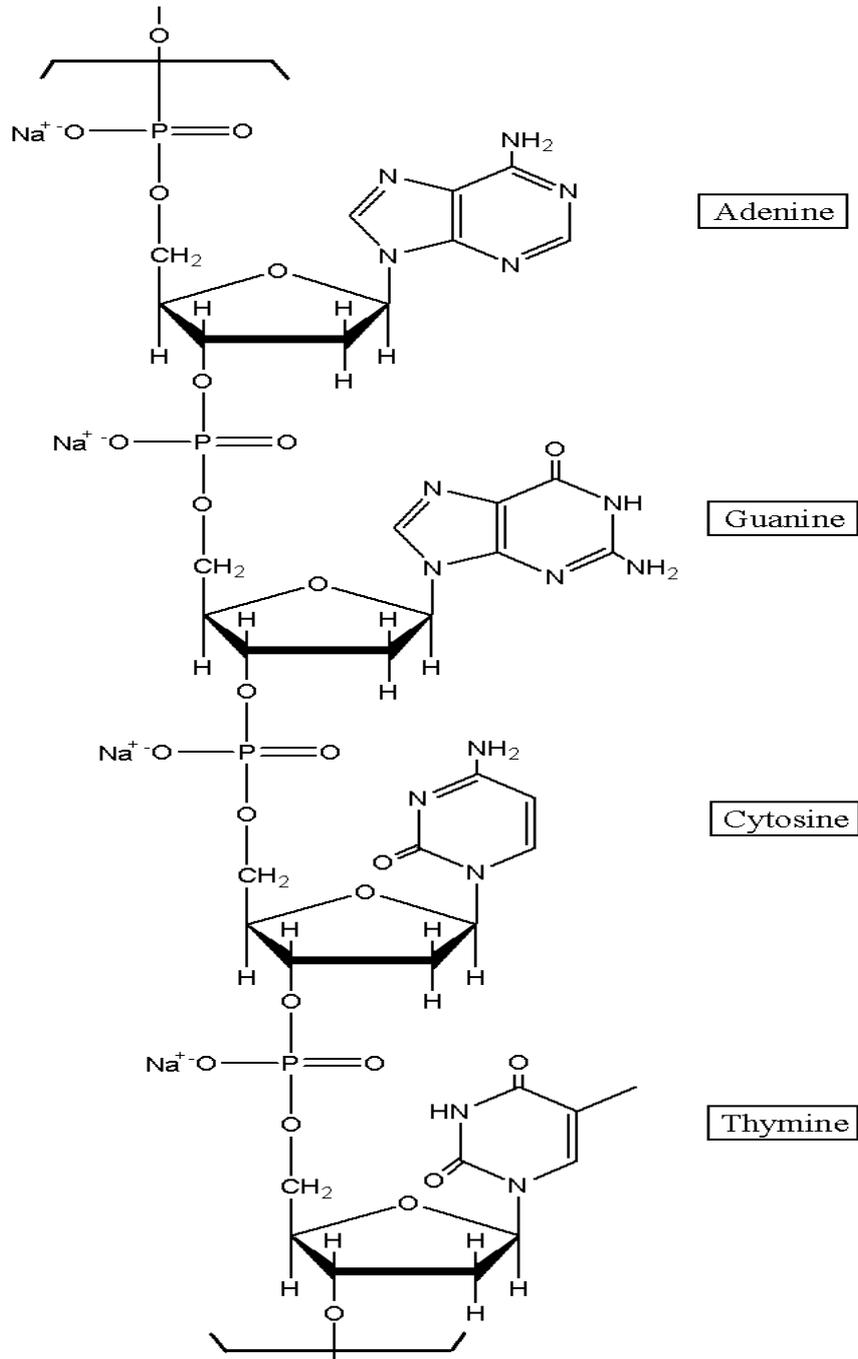
Frequency



#### 4. DNA化學

(5分)

4-1. Oswald Avery 在 1944 年分離出一遺傳物質，並由元素分析得知它是去氧核糖核酸的鈉鹽。一段 DNA，式量為 1323.72，顯示如下：



假設每一個鹼基都會在 DNA 中平均出現，寫出相對每一個磷(P) 會有幾個氫 (H)，並計算 H 的重量百分比，需有三位有效數字。

Chargaff 由 DNA 中萃取出個別的鹼基，並由 UV 的吸收光譜來決定它們的濃度。Chargaff 發現下列的莫耳比例關係：

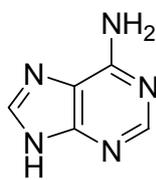
$$\begin{aligned} \text{A}:\text{G} &= 1.43:1; & \text{T}:\text{C} &= 1.43:1 \\ \text{A}:\text{T} &= 1.02:1; & \text{G}:\text{C} &= 1.01:1 \end{aligned}$$

Chargaff 的發現暗示鹼基在 DNA 中可能是成對的。

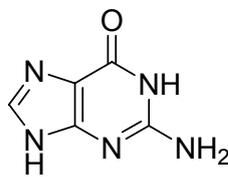
畫出 DNA 裡的鹼基配對，一定要標出氫鍵。糖基和磷酸都不需畫出。

4-2. DNA 不按正常配對時，可能會發生突變。畫出任意三種可能的不正常配對。

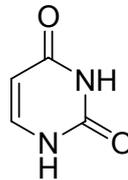
4-3. 在實驗室中可模仿地球在有生命之前的大氣組成，有 HCN、NH<sub>3</sub> 和 H<sub>2</sub>O，這些物質確實可以合成出鹼基。在答案紙上寫出合成下列鹼基所須最少 HCN 和 H<sub>2</sub>O 的分子數目。



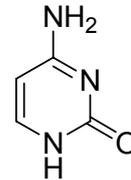
adenine



guanine

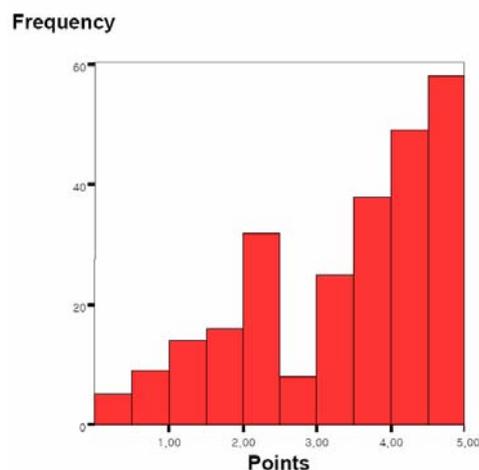


Uracil



cytosine

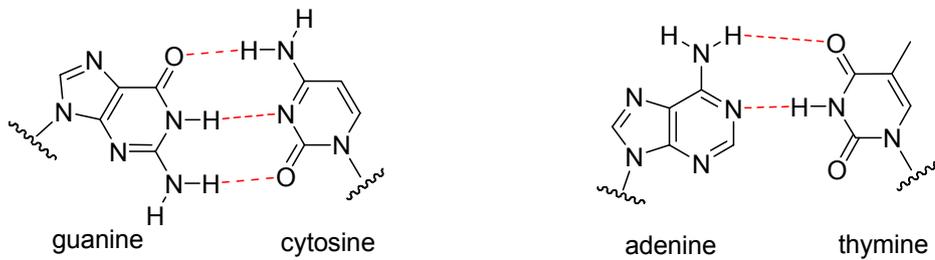
#### Theoretical Test No.4: Chemistry of DNA



4-1.

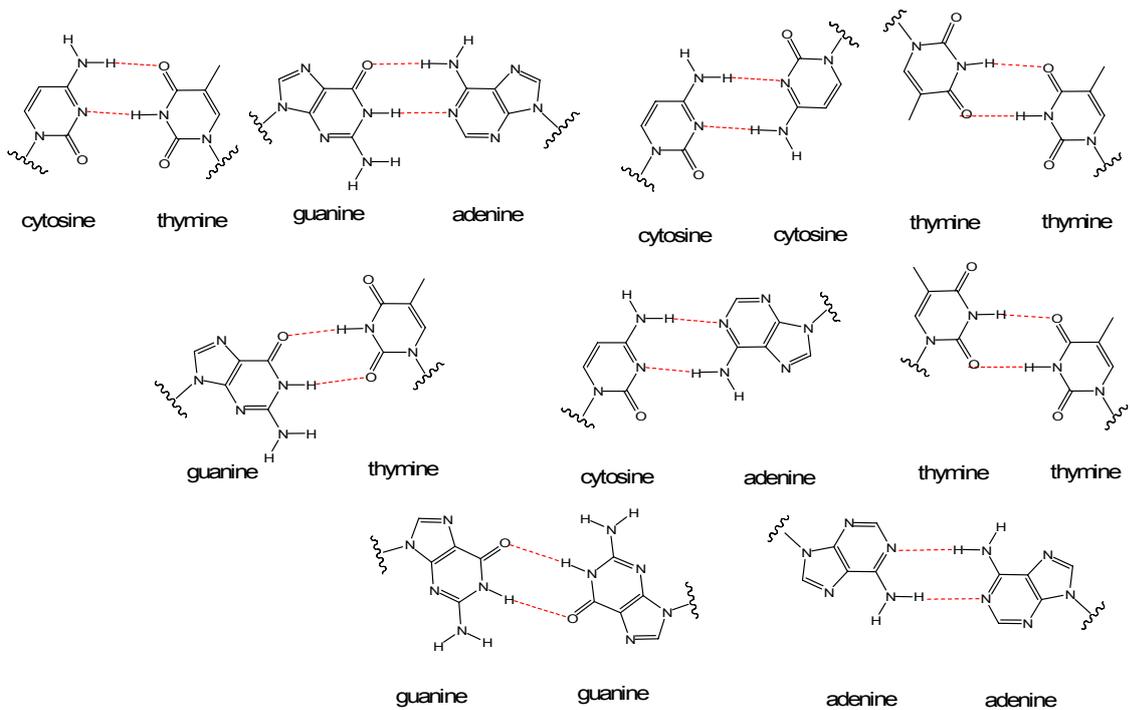
	H	P		
原子的數目	( 11.3 )	1	⇒	10 分
理論的重量百分比 %	( 3.43 )		⇒	10 分

4-2.

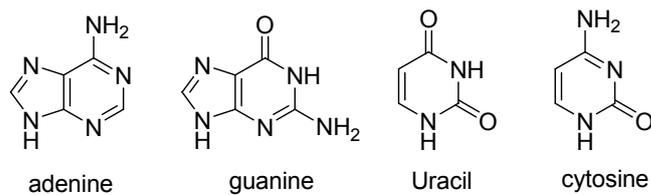


(一個十分)

4-3. 每一個7分，三個20分



4-4. 每一空格2.5 分

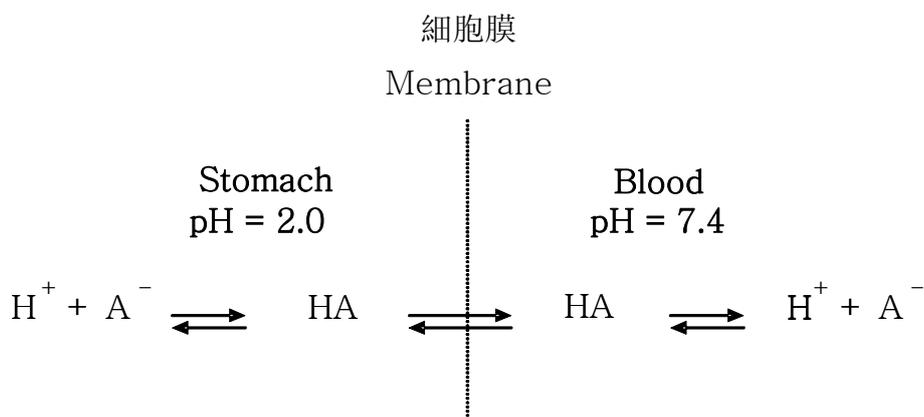


HCN	( 5 )	( 5 )	( 4 )	( 4 )
H <sub>2</sub> O	( 0 )	( 1 )	( 2 )	( 1 )

## 5. Acid-Base 化學

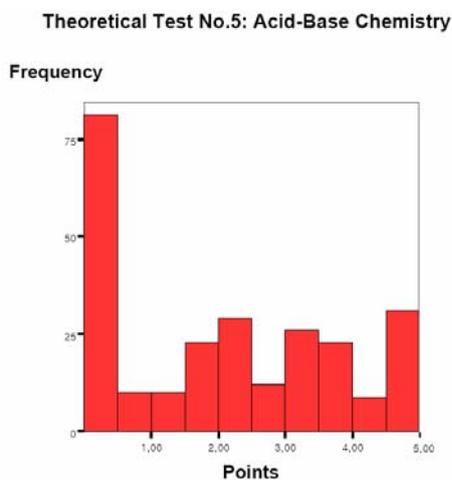
(5 分)

- 5-1. 計算在  $1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$  的硫酸溶液中  $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{OH}^-]$ 、 $[\text{HSO}_4^-]$  和  $[\text{SO}_4^{2-}]$  的濃度。  
( $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ ,  $K_2 = 1.2 \times 10^{-2}$  at  $25^\circ\text{C}$ ) 答案要有兩位有效數字。
- 5-2. 計算需要多少體積的  $0.80 \text{ M}$  之  $\text{NaOH}$  溶液，加到  $250 \text{ mL}$  含  $3.48 \text{ mL}$  的濃磷酸裡，才能使它成為  $\text{pH} = 7.4$  的緩衝溶液。(濃磷酸溶液為  $85\%$ (重量百分)，密度  $1.69 \text{ g/mL}$ ; F.W. =  $98.00$ ), ( $\text{pK}_1 = 2.15$ ,  $\text{pK}_2 = 7.20$ ,  $\text{pK}_3 = 12.44$ )  
答案須有三位有效數字。
- 5-3. 藥物的效應是和它是否能穿透細胞膜滲入血管內有關。



假設一弱酸的藥物之離子  $\text{A}^-$  是不能穿透細胞膜，但  $\text{HA}$  可以，如上圖。再假設  $\text{HA}$  在細胞膜兩邊的濃度是一樣的。計算柳酸 ( $\text{HA} + \text{A}^-$ ) 在血液中和胃中的比值。

(柳酸  $\text{pK} = 3.52$ )



5-1. (20 分)

1st 完全游離:  $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0$$

$$2\text{nd 游離: } [\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HSO}_4^-] = K_2 = 1.2 \times 10^{-2} \quad (1)$$

$$\text{質量平衡: } [\text{H}_2\text{SO}_4] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-7} \quad (2)$$

$$\text{電荷平衡: } [\text{H}^+] = [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (3)$$

稀釋後游離增加的程度:  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0$

$$\text{假設 } [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 \times 10^{-7}$$

From (1),  $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HSO}_4^-] = 6 \times 10^4$  (2<sup>nd</sup> 游離接近完全)

$$[\text{HSO}_4^-] = 0$$

From (2),  $[\text{SO}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-7}$  [5 分]

From (3),  $[\text{H}^+] = (2 \times 10^{-7}) + 10^{-14}/[\text{H}^+]$

$$[\text{H}^+] = 2.4 \times 10^{-7} \quad (\text{pH} = 6.6) \quad [8 \text{ 分}]$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-14}/(2.4 \times 10^{-7}) = 4.1 \times 10^{-8} \quad [2 \text{ 分}]$$

From (1),  $[\text{HSO}_4^-] = [\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]/K_2$

$$= (2.4 \times 10^{-7})(1.0 \times 10^{-7})/(1.2 \times 10^{-2}) = 2.0 \times 10^{-12} \quad [5 \text{ 分}]$$

確認電荷平衡:

$$2.4 \times 10^{-7} \approx (2.0 \times 10^{-12}) + 2(1.0 \times 10^{-7}) + (4.1 \times 10^{-8})$$

確認質量平衡:

$$0 + 2.0 \times 10^{-12} + 1.0 \times 10^{-7} \approx 1.0 \times 10^{-7}$$

物種	濃度
$\text{HSO}_4^-$	$2.0 \times 10^{-12}$
$\text{SO}_4^{2-}$	$1.0 \times 10^{-7}$
$\text{H}^+$	$2.4 \times 10^{-7}$
$\text{OH}^-$	$4.1 \times 10^{-8}$

**5-2. (20 分)**

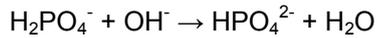
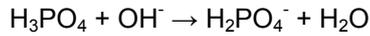
$$\text{mmol H}_3\text{PO}_4 = 0.85 \times 3.48 \text{ mL} \times 1.69\text{g/mL} \times 1 \text{ mol}/98.00 \text{ g} \times 1000 = 51.0 \quad [5 \text{ 分}]$$

所求的pH需要 $pK_2$ .

$$\text{A } \text{H}_2\text{PO}_4^- \text{ 與 } \text{HPO}_4^{2-} \text{ 1:1 混合物的 } \text{pH} = pK_2 = 7.20.$$

若pH的值为7.40, 则 $\text{HPO}_4^{2-}$  要比 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 更多

我们需要增加NaOH来转换 $\text{H}_3\text{PO}_4$  为  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 以得到正确数量的 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 及 $\text{HPO}_4^{2-}$



NaOH总共需要的体积::

$$51.0 \text{ mmol} / 0.80\text{M} = 63.75 \text{ mL} \quad [5 \text{ 分}]$$

为了得到所需的pH 值:



初 mmol	51.0	x	0	
末 mmol	51.0-x	0	x	

末 mmol	51.0-x	0	x	
--------	--------	---	---	--

$$\text{pH} = pK_2 + \log [\text{HPO}_4^{2-}] / [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$$

$$7.40 = 7.20 + \log \{x / (51.0-x)\}; x = 31.27 \text{ mmol} \quad [5 \text{ 分}]$$

NaOH所需的体积为:

$$31.27 \text{ mmol} / 0.80 \text{ M} = 39.09 \text{ mL}$$

$$\text{NaOH 的所有体积} = 63.75 + 39.09 = 102.84 \text{ mL} , 103 \text{ mL} \quad [5 \text{ 分}]$$

<b>0.80 M NaOH添加的体积 (mL)</b>	<b>103 mL</b>
------------------------------	---------------

**5-3. (20 分)**

$$pK = 3.52$$

$$\text{pH} = pK_a + \log ([A^-]/[HA])$$

$$[A^-]/[HA] = 10^{(\text{pH}-pK_a)} \quad [5 \text{ 分}]$$

$$\text{血液中, } \text{pH} = 7.40, [A^-]/[HA] = 10^{(7.40-3.52)} = 7586$$

$$\text{所有的 ASA} = 7586 + 1 = 7587 \quad [5 \text{ 分}]$$

$$\text{在胃里, } \text{pH} = 2.00, [A^-]/[HA] = 10^{(2.00-3.52)} = 3.02 \times 10^{-2}$$

$$\text{所有的 ASA} = 1 + 3.02 \times 10^{-2} = 1.03 \quad [5 \text{ 分}]$$

$$\text{柳酸在血液中及胃中的比例} = 7587/1.03 = 7400 \quad [5 \text{ 分}]$$

柳酸在血液中及胃中的比例	<b><math>7.4 \times 10^3</math></b>
--------------	-------------------------------------

## 6. 電化學

(5 分)

水是一種非常穩定的分子，早年甚至被認為是一種元素。直到電池在 1800 年被發明出後，Nicholson、Carlyle 兩人才將水電解分解為  $H_2$  和  $O_2$ 。

- 6-1. 水可看成是氫被氧氣氧化，所以氫氣可以由還原水而得。以白金為電極，電解  $Na_2SO_4$  水溶液時，在負極就可以得到氫氣，同時電極附近會呈現鹼性。寫出此平衡半反應式。
- 6-2. 水也可以看成是氧被氫還原，氧化水可在正極得到氧氣。以白金為電極時，在正極就可以得到氧氣。寫出此平衡半反應式。
- 6-3. 當改用銅作為成正、負極時，只有 1 個電極旁邊會產生氣體。寫出沒有氣體產生的電極處所發生的半反應式。

鈉離子也可以由電解而得，當然在水溶液中無法得到金屬鈉，因為水會先被還原。

Humphrey Davy 在 1807 年電解熔融態的  $NaCl$  而得到金屬鈉。

- 6-4. 由以上的反應，在答案紙上連接下列半反應之電位 (單位為伏特, volts).

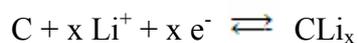
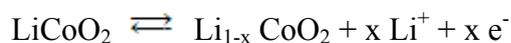
$Cu^{2+}$ 的還原	· ----- ·	+0.340
氧的還原	· ·	-2.710
水的還原	· ·	-0.830
$Na^+$ 的還原	· ·	0.000
氫離子的還原	· ·	+1.230

電極的電位會受其他在電極附近的反應影響，例如  $Cu^{2+}/Cu$  的電位在  $0.1 M Cu^{2+}$  溶液中，會因有無  $Cu(OH)_2$  的沉澱而影響。下面三小題都在  $25^\circ C$  的條件下，且水在  $25^\circ C$  時的  $K_w=1.00 \times 10^{-14}$ 。(答案都需要三位有效數字)

- 6-5.  $Cu(OH)_2$  會在  $pH=4.84$  時開始沉澱。求  $Cu(OH)_2$  的  $K_{sp}$ 。
- 6-6. 計算  $Cu(OH)_{2(s)} + 2e^- \rightarrow Cu_{(s)} + 2OH^-$  的標準電位。

6-7. 計算此電極在  $\text{pH} = 1$  時之電位。

鋰鈷氧化物是鋰電池中的正極，石墨為負極，在充電/放電過程中，發生下列可逆反應：

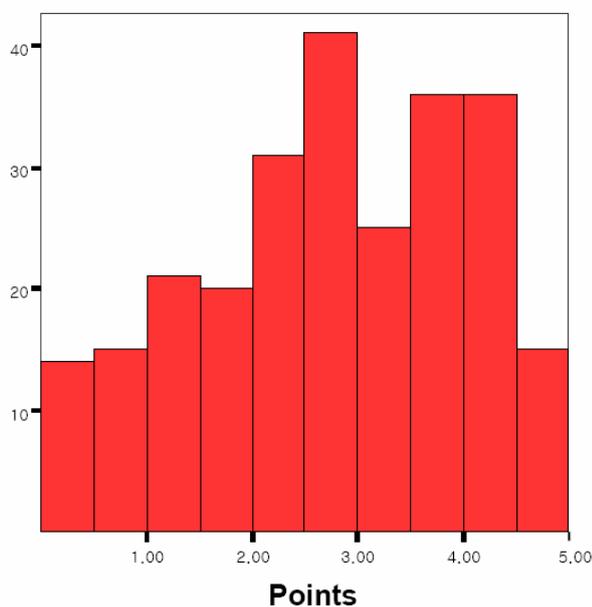


電池可儲存的總能量是用  $\text{mAh}$  來表示。一電池若為  $1500 \text{mAh}$ ，表示它可以讓一需要  $100 \text{mA}$  的電器連續使用 15 小時。

6-8. 鋰可以進入石墨的層與層間。假設每 6:1 是碳/鋰結合的最大比值，那麼  $1.00 \text{g}$  的石墨最多可以儲存多少鋰？答案需用  $\text{mAh}$  做單位。假設所儲存的鋰都可以轉變為電流。

### Theoretical Test No.6: Electrochemistry

Frequency





**6-6.**

$$\begin{aligned}
E &= E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + (0.0592/2) \log [\text{Cu}^{2+}] \\
&= +0.340 + (0.0592/2) \log [\text{Cu}^{2+}] \\
&= +0.340 + (0.0592/2) \log (K_{\text{sp}} / [\text{OH}^-]^2) \\
&= +0.340 + (0.0592/2) \log (K_{\text{sp}}) - (0.0592/2) \log [\text{OH}^-]^2 \\
&= +0.340 + (0.0592/2) \log (K_{\text{sp}}) - 0.0592 \log [\text{OH}^-],
\end{aligned}$$

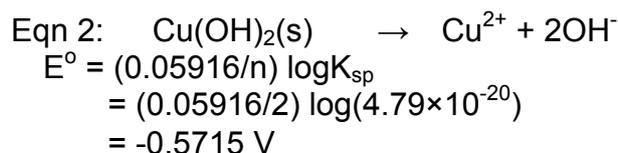
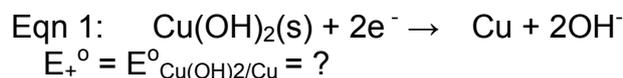
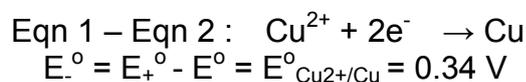
**3 分**

依照定義， $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) + 2\text{OH}^-$  在  $[\text{OH}^-] = 1.00\text{M}$  時的標準電位

$$\begin{aligned}
E &= E^{\circ}_{\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}} = +0.340 + (0.0592/2) \log (K_{\text{sp}}) \\
&= +0.340 + (0.0592/2) \log (4.79 \times 10^{-20}) \\
&= +0.340 - 0.572 \\
&= -0.232 \text{ V}
\end{aligned}$$

**2 分****10 分**

另一種解法：

**3 分**

Therefore,  $E_+^{\circ} = E^{\circ} + E^{\circ} = +0.34 + (-0.5715)$

**2 分**

$= -0.232 \text{ V}$

**10 分****6-7.**

pH = 4.84 以下，因為無沉澱物， $\text{Cu}(\text{OH})_2$  不能生成。

因此  $E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0.340 + (0.0592/2) \log [\text{Cu}^{2+}]$

$= +0.340 + (0.0592/2) \log 0.100$

**3 分**

$= +0.340 - 0.0296 = +0.310 \text{ V}$

**7 分****6-8.**

1.00 g 石墨 = 0.0833 mol 碳

6 mol 碳 生成 1 mol 鋰; 1 g 石墨 生成 0.0139 mol 鋰

生成 1 mol 鋰，需要 96487 庫倫。

因此，1 g 石墨 含有  $96487 \times 0.0139 = 1340$  庫倫。

**5 分**

$1340 \text{ 庫倫} / \text{克} = 1340 \text{ 安培-秒} / \text{克} = 1340 \times 1000 \text{ mA} \times (1 / 3600) \text{ h}$

$= 372 \text{ mA h} / \text{g}$

**5 分**

## 7. 氫經濟

(4 分)

氫每單位質量所儲存之能量比碳高。因此，從歷史的發展來看，燃料有往高氫含量的方向發展的趨勢：煤 → 石油 → 天然氣 → 氫。能夠便宜生產氫氣和安全的儲存方法，是宣告氫經濟來臨最大的兩個關鍵。

- 7-1. 有一圓柱形容器中，含有溫度 25 °C、壓力 80 MPa 的氫氣。利用理想氣體定律，估計在此容器中氫氣的密度（單位用  $\text{kg/m}^3$ ）。
- 7-2. 計算等重量的氫氣與碳個別燃燒時，所釋放熱量之比例。 $\Delta H_f^\circ [\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -286$  kJ/mol,  $\Delta H_f^\circ [\text{CO}_2(\text{g})] = -394$  kJ/mol。
- 7-3. 計算下列兩種方式燃燒 1 kg 的氫所能產生理論上的最大功：(a) 使用燃料電池驅動電動馬達，(b) 使用工作於 25°C 與 300°C 間的熱機 (heat enging)。熱機的效率為所作之功除以所吸收之熱量。工作於溫度為  $T_{\text{cold}}$  與  $T_{\text{hot}}$  兩個熱源間的理想熱機之效率為  $[1 - T_{\text{cold}}/T_{\text{hot}}]$ 。

$$S^\circ_{298}[\text{H}_2(\text{g})] = 131 \text{ J/K mol}$$

$$S^\circ_{298}[\text{O}_2(\text{g})] = 205 \text{ J/K mol}$$

$$S^\circ_{298}[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = 70 \text{ J/K mol.}$$

如果燃料電池在 1W 與標準電位下運作，計算電動馬達可以運作多久？其電流大小為何？

7-1. (10 分)

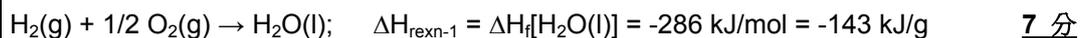
$$n/V = P/RT = (80 \times 10^6 / 1.013 \times 10^5 \text{ atm}) / [(0.082 \text{ atm L/mol/K})(298\text{K})] = 32 \text{ mol/L}$$

5 分

$$\text{密度} = \text{質量/體積} = d = 32 \times 2 \text{ g/L} = 64 \text{ kg/m}^3$$

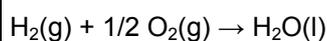
5 分

**64 kg/m<sup>3</sup>**

**7-2.**

$$(-\Delta H_{\text{rexn-1}})/(-\Delta H_{\text{rexn-2}}) = 4.3 \text{ or } (-\Delta H_{\text{rexn-2}})/(-\Delta H_{\text{rexn-1}}) = 0.23 \quad \underline{6 \text{ 分}}$$

<b>4.3 or 0.23</b>
--------------------

**7-3.**

$$\Delta H_c = -286 \text{ kJ/mol} = -143 \text{ kJ/g} = -143 \times 10^3 \text{ kJ/kg} \quad \underline{5 \text{ 分}}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta S_c = 70 - 131 - 205/2 = -163.5 \text{ J/K/mol} \quad \underline{5 \text{ 分}}$$

$$\Delta G_c = -286 \text{ kJ/mol} + 298\text{K} \times 163.5 \text{ J/K/mol} = -237 \text{ kJ/mol} = -1.2 \times 10^5 \text{ kJ/kg} \quad \underline{5 \text{ 分}}$$

(a) 電動馬達  $W_{\text{max}} = \Delta G_c \times 1 \text{ kg} = -1.2 \times 10^5 \text{ kJ} \quad \underline{5 \text{ 分}}$

(b) 熱機  $W_{\text{max}} = \text{efficiency} \times \Delta H_c \quad \underline{5 \text{ 分}}$

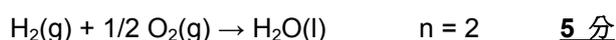
$$= (1 - 298/573) \times (-143 \times 10^3 \text{ kJ}) = -6.9 \times 10^4 \text{ kJ} \quad \underline{5 \text{ 分}}$$

$$119 \times 10^3 \text{ kJ} = 1 \text{ W} \times t(\text{sec})$$

$$t = 1.2 \times 10^8 \text{ sec} = 3.3 \times 10^4 \text{ hr} = 1.4 \times 10^3 \text{ days} = 46 \text{ month} = 3.8 \text{ yr} \quad \underline{5 \text{ 分}}$$

$$\Delta G = -nFE \quad n = \text{參與反應的電子}$$

$$F = 96.5 \text{ kC/mol}$$



$$E = -\Delta G/nF = 237 \text{ kJ/mol} / 2 / 96.5 \text{ kC/mol} = 1.23 \text{ V} \quad \underline{5 \text{ 分}}$$

$$I = W/E = 0.81 \text{ A} \quad \underline{5 \text{ 分}}$$

(a)  $(-)1.2 \times 10^5 \text{ kJ}$ ,

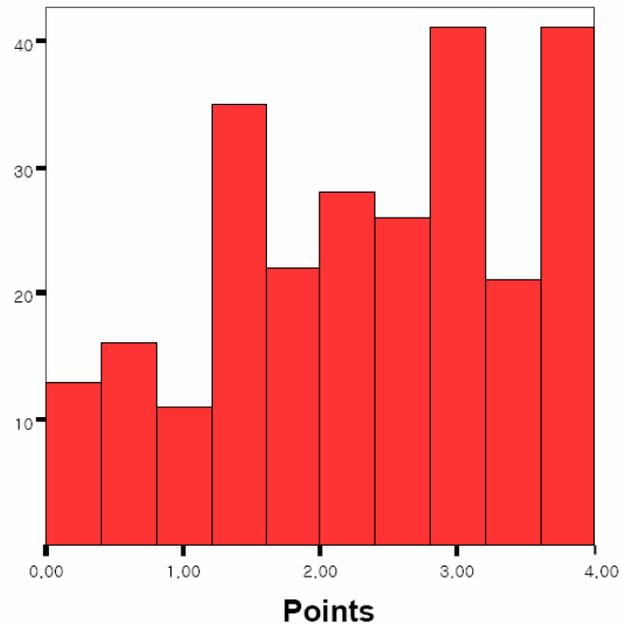
(b)  $(-)6.9 \times 10^4 \text{ kJ}$

$1.2 \times 10^8 \text{ sec}$  or  $3.3 \times 10^4 \text{ hr}$  or  $1.4 \times 10^3 \text{ days}$   
or 46 month or 3.8 yr

$I = 0.81 \text{ A}$

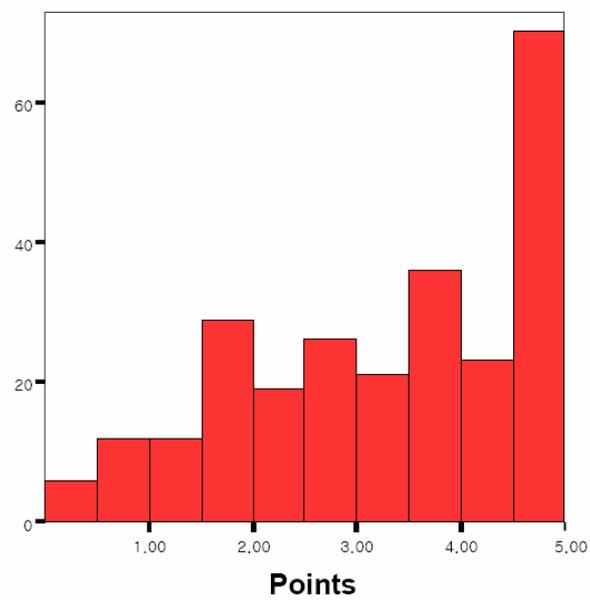
## Theoretical Test No.7: Hydrogen Economy

Frequency



## Theoretical Test No.8: Chemistry of Iron Oxides

Frequency



## 8. 氧化鐵的化學

(5 分)

鐵的原子核是最穩定的原子核組態，所以在可以孕育生命的大紅星中，累積很多，這導致鐵在宇宙的含量很多，地球也含有很多鐵。

8-1. 發現並能夠有效的還原氧化鐵，是人類文明進步的重要一環，在煉鐵爐中的主要反應如下：



8-1.1 寫出上述各反應的還原劑。

8-1.2 平衡反應式③，並計算此反應在 1200°C 時的平衡常數。

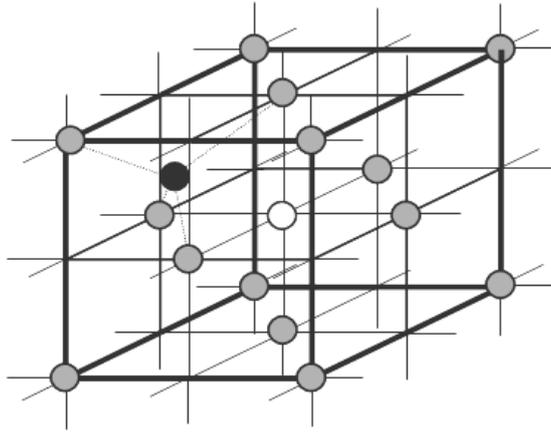
(其中， $\Delta H_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3(s)) = -824.2 \text{ kJ/mol}$ ,  $S^\circ(\text{J/mol/K})$ :  $\text{Fe}(s) = 27.28$ ,

$\text{Fe}_2\text{O}_3(s) = 87.40$ ,  $\text{C}(s) = 5.74$ ,  $\text{CO}(g) = 197.674$ ,  $\text{CO}_2(g) = 213.74$ )

8-2. 在製作青灰瓷中， $\text{Fe}_2\text{O}_3$  被部份還原，產生  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{FeO}$  的混合物，這些不同氧化鐵化合物的存在，造成了青灰瓷的特殊色彩。



磁石 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 是含  $\text{Fe}^{2+}$  與  $\text{Fe}^{3+}$  離子的氧化物，通式為  $\text{AB}_2\text{O}_4$ 。其中氧離子 ( $\text{O}^{2-}$ ) 形成面心立方，下圖中灰色球是所有氧離子所形成的面心立方架構。黑色球僅代表一個正四面體的中心位置，白色球僅代表一個正八面體的中心位置。



**8-2.1.** 在一個  $AB_2O_4$  的單位晶格中，共有幾個正八面體的中心位置(當中心和別的單位晶格共用時，要以比例計算)

$AB_2O_4$  可形成正旋轉和反旋轉的結構，在正旋轉中，兩個 B (三價離子) 都在正八面體中心，而 A (二價離子) 在一個正四面體的中心。在反旋轉中，A 在正八面體中心，B 只有一個可在正八面體中心，另一個必須填到正四面體中心。

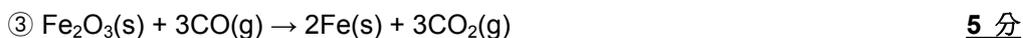
**8-2.2.** 在  $Fe_3O_4$  中，有多少正四面體中心被  $Fe^{2+}$  或  $Fe^{3+}$  填入？  
用百分比表示。

**8-2.3.** 磁石 ( $Fe_3O_4$ ) 是屬於反旋轉式結構，畫出  $Fe^{2+}$  在八面體結晶場中  $d$  軌域的分裂，並填入電子。(在此結晶場中，氧化物是屬於弱場)

8-1-1. (一個5分)

① C	② C	③ CO
-----	-----	------

8-1-2.



由 ①、②,

$$\Delta H_f^\circ(\text{CO}(\text{g})) = (1/2)\{172.46 + (-393.51)\} = -110.525 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) = -824.2 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_3^\circ = 3 \times \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) - \Delta H_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) - 3 \times \Delta H_f^\circ(\text{CO}(\text{g}))$$

$$= 3 \times (-393.51) - (-824.2) - 3 \times (-110.525) = -24.8 \text{ kJ} \quad \text{7分}$$

$$\Delta S_3^\circ = 2 \times 27.28 + 3 \times 213.74 - 87.4 - 3 \times 197.674 = 15.36 \text{ J/K} \quad \text{3分}$$

$$\Delta G_3^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -24.8 \text{ kJ} - 15.36 \text{ J/K} \times 1 \text{ kJ}/1000 \text{ J} \times 1473.15 \text{ K} = -47.43 \text{ k} \quad \text{5分}$$

$$K = e^{(-\Delta G^\circ/RT)} = e^{(47430 \text{ J})/(8.314 \text{ J/K} \times 1473.15 \text{ K})} = 48 \quad \text{5分}$$

③的平衡反應方程式: $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g}) \rightarrow 2\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$	K = 48
--	--------

8-2-1. (20分)

$\text{AB}_2\text{O}_4$  單元有有效的 4 ( $= 1 + (1/4) \times 12$ ) 個八面體位置。

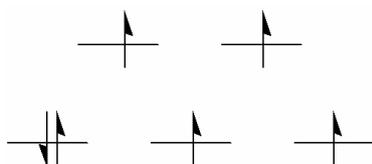
4
---

8-2-2. (20分)

在這個例子面心立方體  $\text{AB}_2\text{O}_4$  用來表示  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  單元，有 8 個有效的四面體位置。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  單元，1 個四面體位置應該被  $\text{Fe}^{2+}$  (正旋轉) 或  $\text{Fe}^{3+}$  (反旋轉) 佔據。因此， $(1/8) \times 100\% = 12.5\%$

12.5%
-------

8-2-3. (10分 for d-orbital splitting, 10分 for elec. distribution)

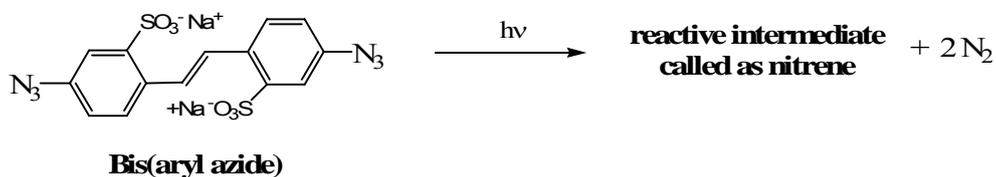


## 9. 光蝕刻製程

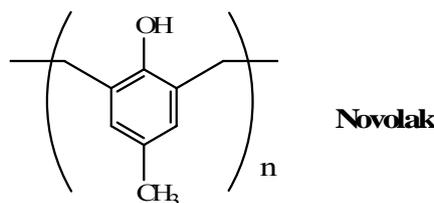
(5 分)

光蝕刻用於半導體元件製作時，以光罩的方式將元件線路形態，移轉至元件表面的載質。通常在一標準光蝕刻製程，以光投射的方式直接穿過光罩，從而在覆蓋有一薄層光阻劑的矽晶片上勾勒出特定元件線路。

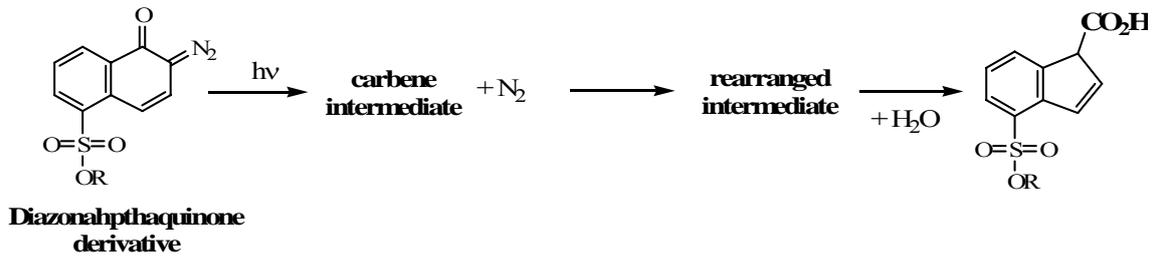
- 9-1. 最早的光阻劑是以光化學的原理利用雙芳香基疊氮化合物[bis(aryl azide)] 生成一活性中間體，元件線路的定型可經由疊氮化合物所產生的亞氮 (nitrenes) 活性中間體 (reactive intermediate) 進行交連 (cross-linking) 反應來達成。



- 9-1-1.  $\text{CH}_3\text{-N}_3$  是具疊氮官能基的最簡單的化合物，**畫出其兩種**可能的路易士 (Lewis) 結構，記得標示形式電荷 (formal charges)。
- 9-1-2. **畫出**  $\text{CH}_3\text{-N}_3$  經照光後產生的亞氮 (nitrenes)，活性中間體之路易士結構記得標示形式電荷 (formal charges)。
- 9-1-3. **畫出**9-1-2所述的亞氮 (nitrenes) 活性中間體與乙烯 ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ) 氣體反應，產生的兩種可能的產物結構。
- 9.2. 以Novolak所組成的光阻劑，可用有機酸來改變其溶解度；有機酸的來源是藉由重氮萘醌 (diazonaphthoquinone) 的光化學重排反應產生。事實上”Novolak”是現代微積電改革中最具代表性的正向光阻劑。



當重氮萘醌以光照射時，其經由光化學分解產生亞碳基中間體 (carbene intermediate) 和氮氣，然後經重排反應再與水反應後產生有機酸，反應如下。

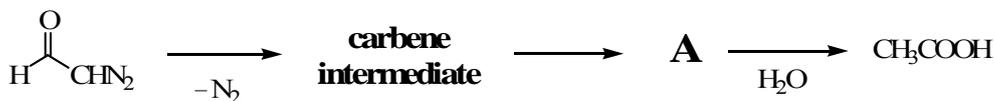


9-2-1. 重氮乙醛 (下圖) 為與重氮萘醌 (diazonaphthoquinone) 有相同活性官能基團的最簡單的化合物，畫出重氮乙醛的三種路易士結構。

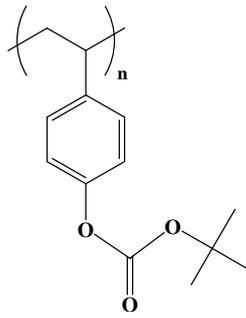


Diazoacetaldehyde (重氮乙醛)

9-2-2. 下圖顯示，當重氮乙醛經分解脫氮氣時，產生的亞碳中間體 (carbene intermediate)，再經重排反應會得到重排中間體-A，畫出重排中間體-A的路易士結構；重排中間體-A 必須滿足路易士八隅體 (octet) 定理，且A會與水反應產生醋酸 ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ )。

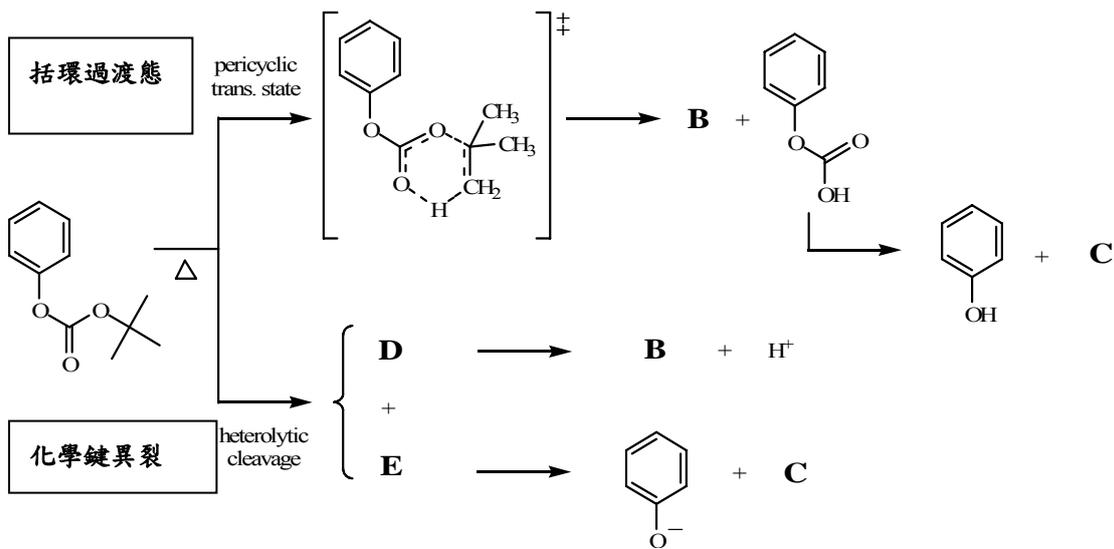


9.3. 更為先進的光阻劑發明於1982年，是以化學放大 (chemical amplification) 的方式為基礎。最為普遍用於正向光阻的化學放大技術，是以酸催化的方式分解用酸保護的聚對氫氧基苯乙烯 (poly(*p*-hydroxystyrene)) 的高分子進行去保護反應。(可用酸去保護的保護基，可為第三丁氧羰基 (*t*-butyloxycarbonyl; *t*-BOC; *t*-( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>COC(O))。

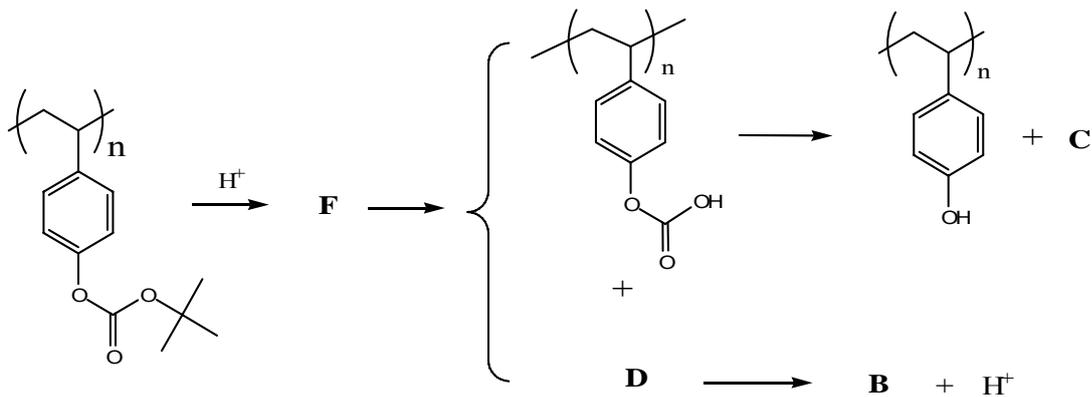


此種以 *t*-BOC 保護的碳酸酯高分子的熱裂解溫度通常都超過150 °C。

9-3-1. 此以 *t*-BOC 保護的碳酸酯高分子，具有高活化能的熱裂解反應，有兩種可能的反應機構 (如下圖)。畫出此反應預期的中間體和產物 (**B**、**C**、**D**、**E**)。



9-3-2. 當有微量的酸存在時，此以 *t*-BOC 保護的碳酸酯高分子的去保護裂解反應的溫度可降到100 °C以下，畫出以下化學放大製程中預期的中間體-**F**。



9-1-1.

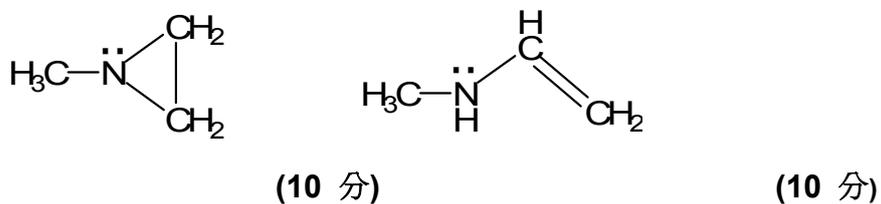
答對一個得 8 分，二個得 15 分



9-1-2.

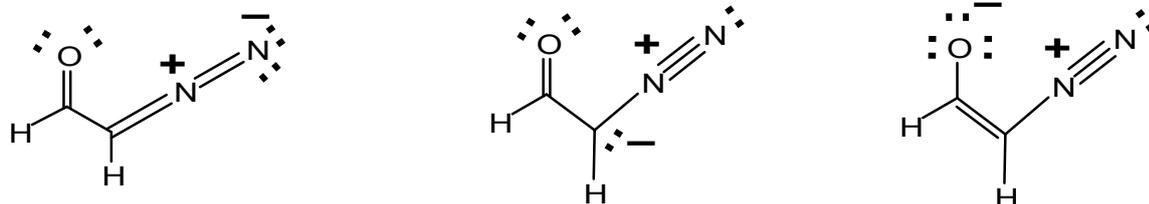


9-1-3.



9-2-1.

一個答案 5 分

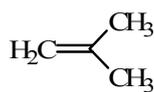


9-2-2.



9-3-1.

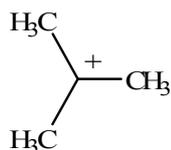
(40 分)



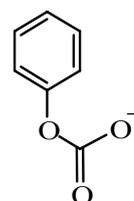
**B**



**C**



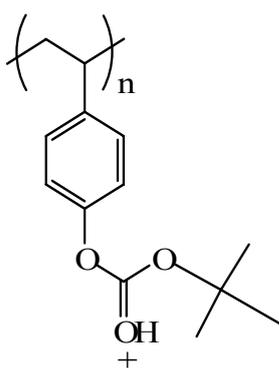
**D**



**E**

9-3-2

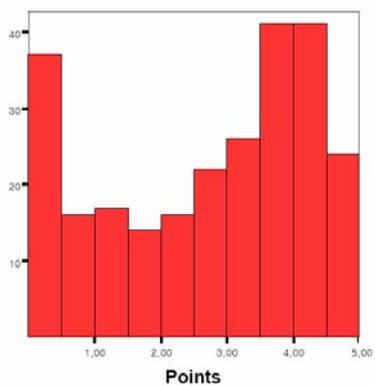
(10 分)



**F**

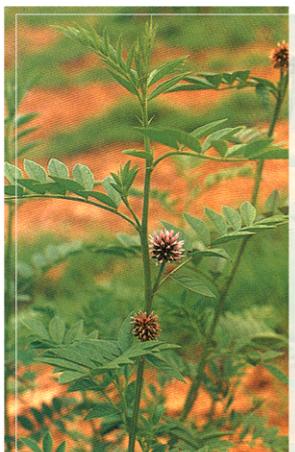
Theoretical Test No.9: Photolithographic Processes

Frequency



## 10. 天然物-結構分析

(9 分)



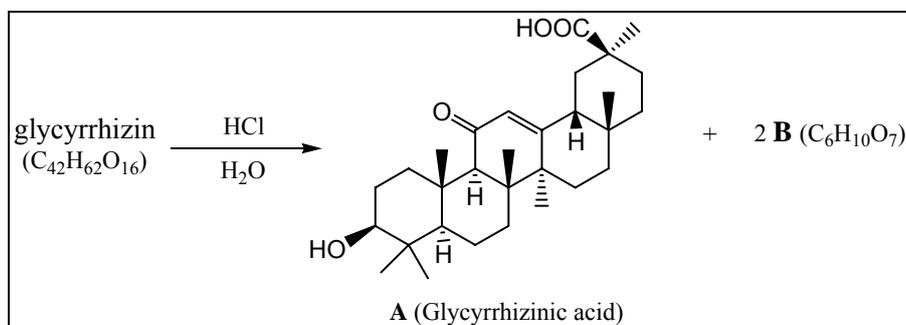
甘草樹



甘草樹根 (食用部分)

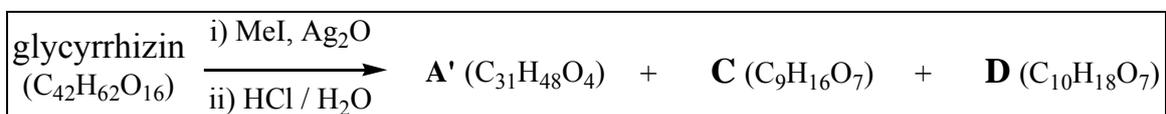
在甘草中萃取出甜味物質，可以比一般糖甜上50~150倍。而這甜味的主要物質是 *glycyrrhizin* ( $C_{42}H_{62}O_{16}$ )。此酸 *Glycyrrhizin* 需要3當量的NaOH來完全中和其酸性，當 *Glycyrrhizin* 以酸進行水解時，會產生1:2莫耳數比的 *Glycyrrhizinic acid A* ( $C_{30}H_{46}O_4$ ) 和 **B** ( $C_6H_{10}O_7$ )，見下圖1。

圖1



當以碘化甲烷 (methyl iodide;  $\text{CH}_3\text{I}$ ) 對 *Glycyrrhizin* 上所有可能基團進行甲基化反應後再進行水解，會產生 **A'** (methyl glycyrrhizinate)、**C** 和 **D** (如圖2)。注意 **B**、**C** 和 **D** 都有反構體 (anomers)。

圖2



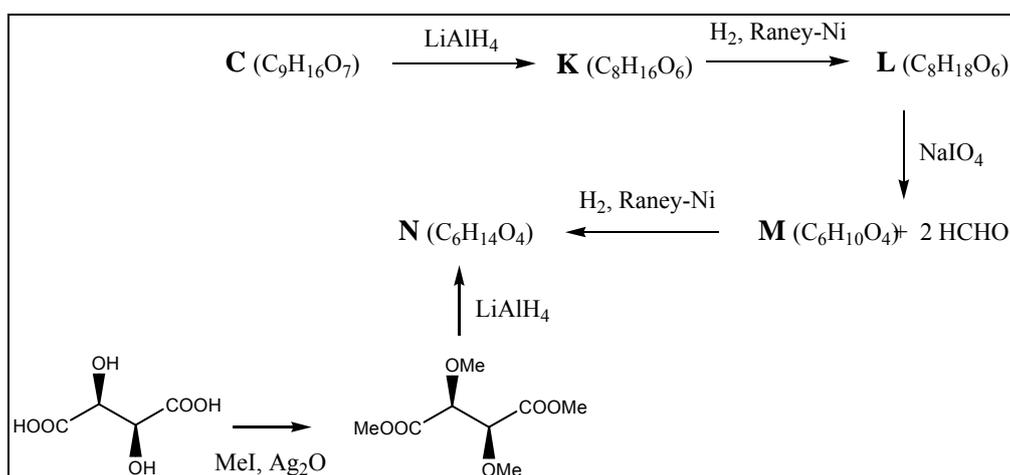
當 **C** 和 **D** 再以  $\text{CH}_3\text{I}$  進行甲基化反應後會產生相同的異構混合物-**J** (如圖3)。

圖3



當 **C** 以  $\text{LiAlH}_4$  還原會得到 **K**，而 **K** 更進一步以  $\text{Raney-Ni}/\text{H}_2$  還原會產生 **L**。**L** 為一個1,2-雙醇，當 **L** 以  $\text{NaIO}_4$  進行氧化分裂斷鍵後會產生 **M** 和兩當量的甲醛。當 **M** 更進一步以  $\text{Raney-Ni}/\text{H}_2$  還原會產生 **N**。產物 **N** 的結構與立體化學是從已知絕對立體化學的D-(-)-酒石酸 (tartaric acid) 經甲基化和  $\text{LiAlH}_4$  還原反應後合成相同的 **N** 來確認 (圖4)。**L** 的  $^1\text{H NMR}$  光譜示不同  $\text{C H}_3$  訊號(即**L**非對稱分子)

圖4



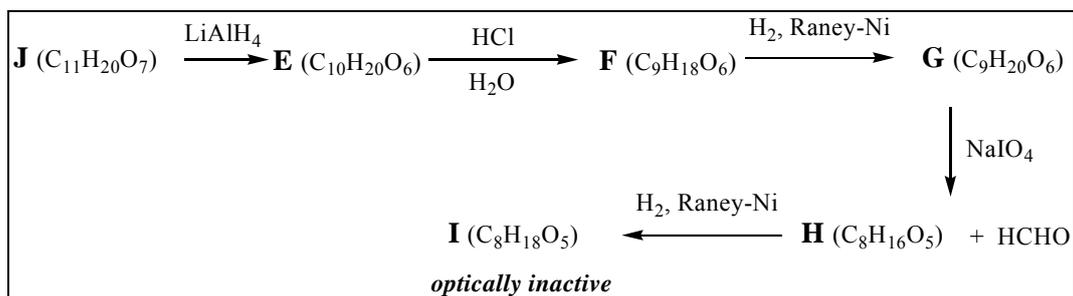
10-1. 在答案卷上寫出 **L**、**M**、**N** 的立體化學結構。

10-2. **C** 有多少可能的結構，並寫出化合物 **C** 所有可能的結構。

我們執行下列一系列反應 (圖5) 來確認 **C** 的正確立體化學結構。

**J** 以  $\text{LiAlH}_4$  還原成 **E**，**E** 再經酸性水解後產生 **F**，而 **F** 以  $\text{Raney-Ni}/\text{H}_2$  還原會產生 **G**，**G** 更進一步以  $\text{NaIO}_4$  分裂斷鍵後會產生 **H** 和一當量的甲醛。而 **H** 以  $\text{Raney-Ni}/\text{H}_2$  還原會產生 **I**，所有 **A** 至 **I** 的化合物中只有 **I** 不具光學活性。

圖5



10-3. 寫出 G 和 I 的立體化學結構。

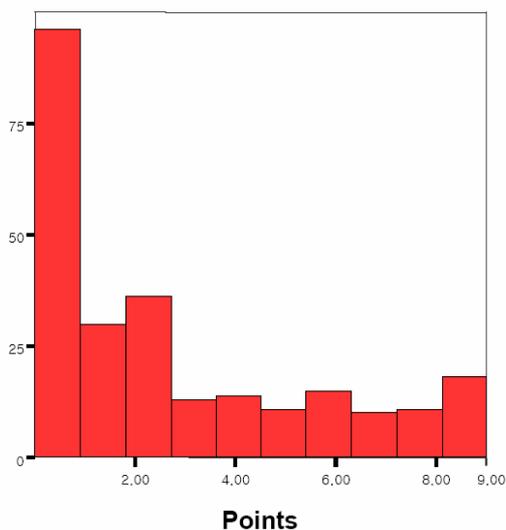
10-4. 在10-2中所畫出的化合物 C 所有可能的結構中，何者為 C 的正確立體化學結構。

10-5. 寫出 B、D、J 的立體化學結構。

10-6. 完成 Glycyrrhizin 的立體化學結構。

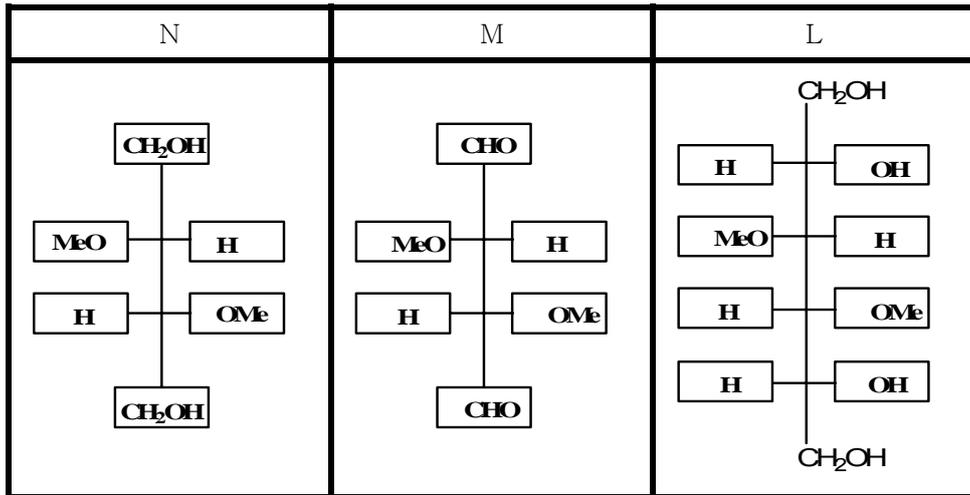
### Theoretical Test No.10: Structural Analysis of a Natural Product

Frequency



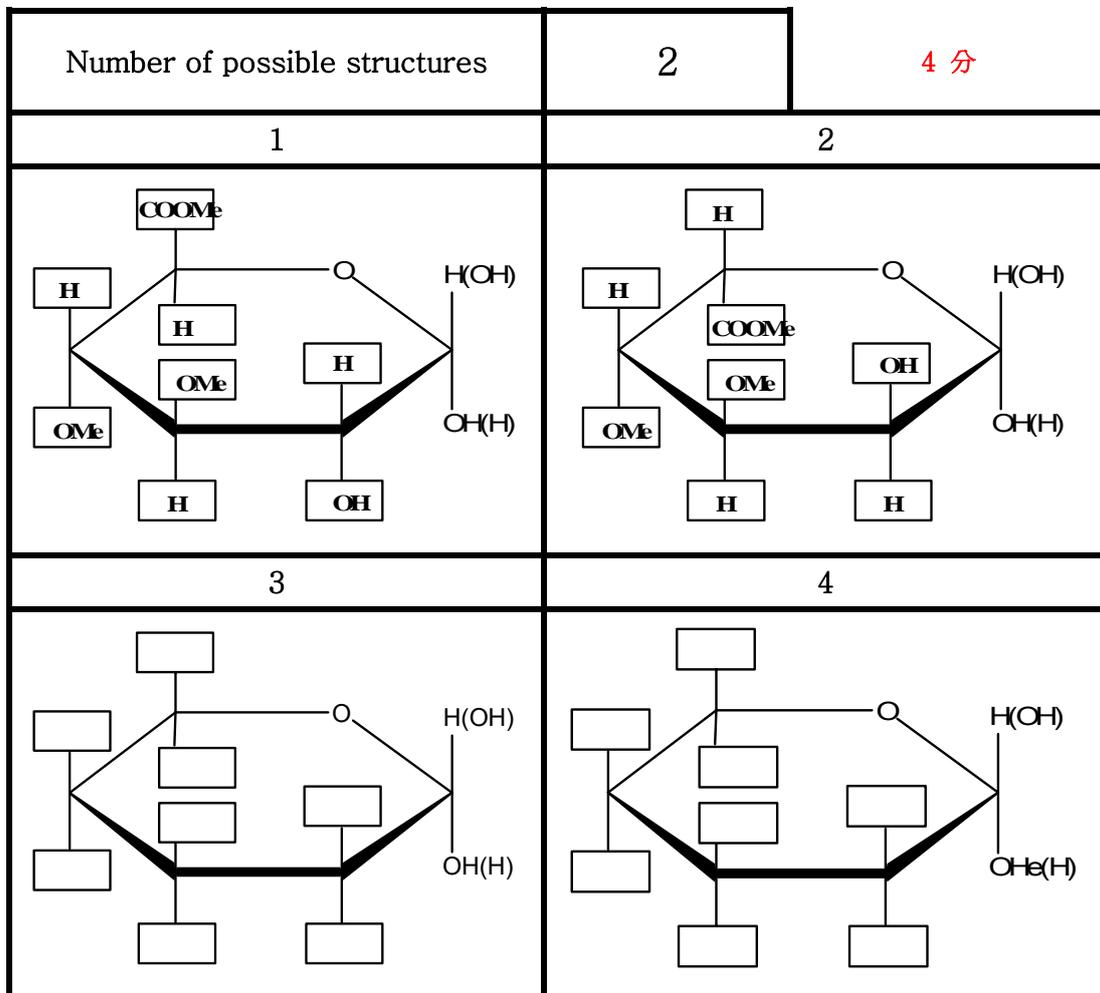
10-1.

一個 10 分



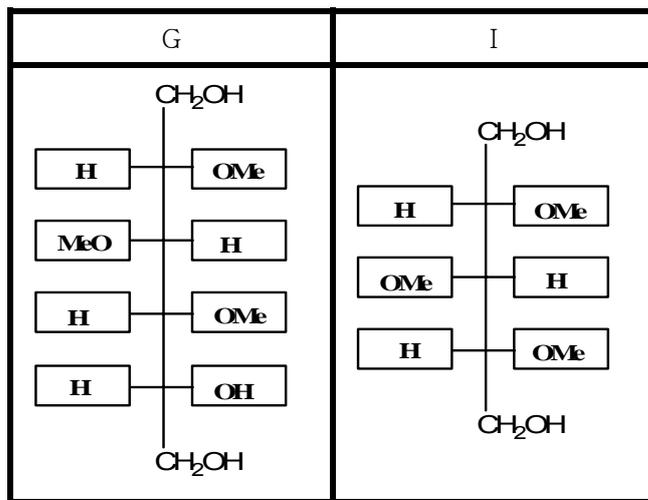
10-2.

每一個結構 8 分



10-3.

每一個 10 分



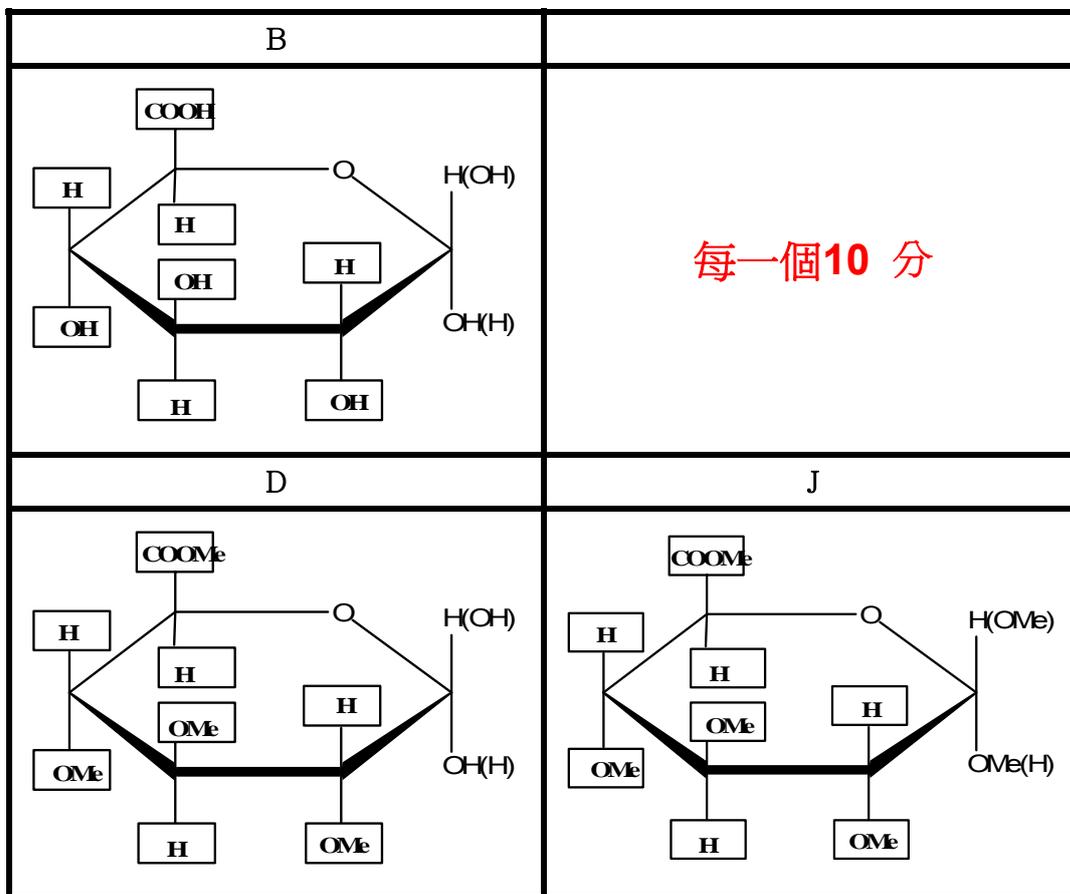
10-4.

10 分

Number of the correct structure for C from 10-2

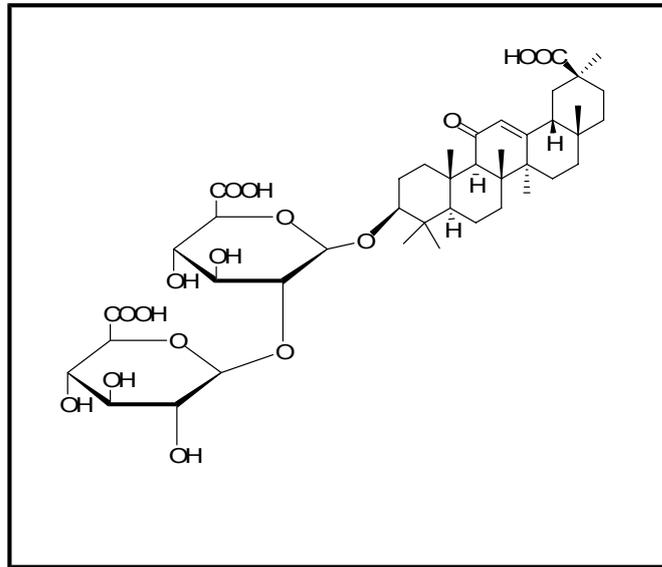
1

10-5.



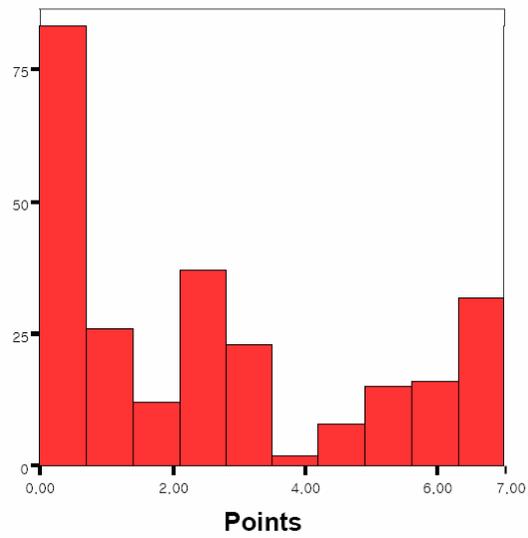
10-6.

20 分



Theoretical Test No.11: Enzyme Chemistry – Drug Design

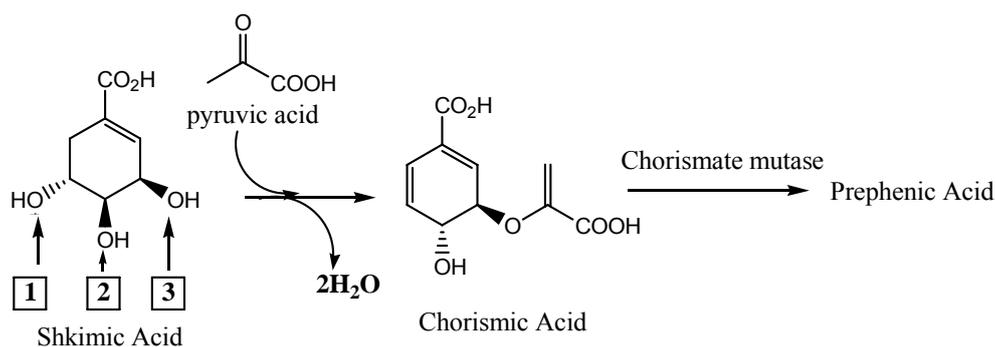
Frequency



## 11. 酵素反應

(7 分)

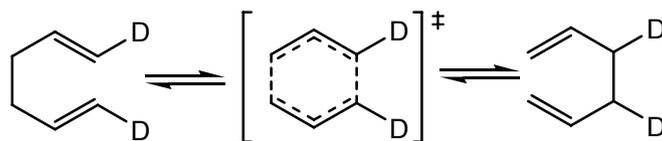
莽草酸 (Shikimic acid) 在生合成胺基酸、類固醇和雜環天然物上扮演非常重要的角色。自然界將莽草酸轉換為 chorismic acid 是經由一連串的酵素反應，然後再由酵素 chorismate mutase 催化 chorismic acid 到 prephenic acid (如下圖)。



11-1. 在莽草酸 (shikimic acid) 轉換成 chorismic acid 的過程中必伴隨著脫水反應，圈選出莽草酸結構中那一個羥基在所有可能的脫水過程中被去除了。

11-2. Chorismate mutase (突變酶) 的作用為將 chorismic acid 經由重排反應轉換成同分異構物 -prephenic acid。Chorismic acid 到 prephenic acid 的轉換是經由 Claisen 式的重排反應，而 Claisen 式的重排反應為如同 Cope 重排反應 (見下圖) 一樣的，在六員環過渡態經由一協調括環形態之同步化學轉換。

(從如下兩個雙鍵的相對關係，即1,5-雙烯，來尋找 chorismic acid 中所參與重排反應之環內雙鍵與環外雙鍵即可看出。)



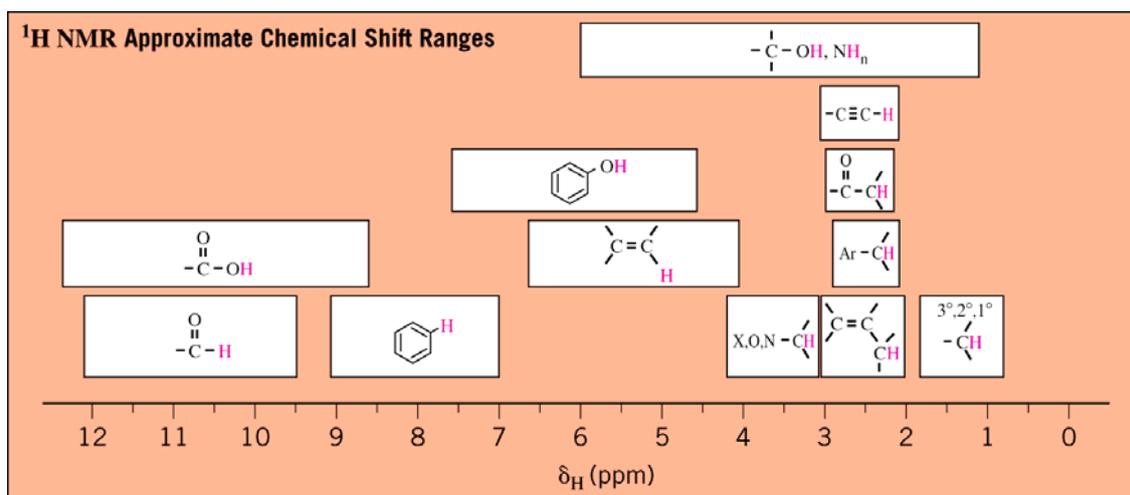
試根據 prephenic acid 的光譜資料，來推測其正確結構。

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O, 250 MHz): . 6.01 (2H, d, J = 10.4 Hz), 5.92 (2H, dd J = 10.4, 3.1 Hz), 4.50 (1H, t, J = 3.1 Hz), 3.12 (2H, s).

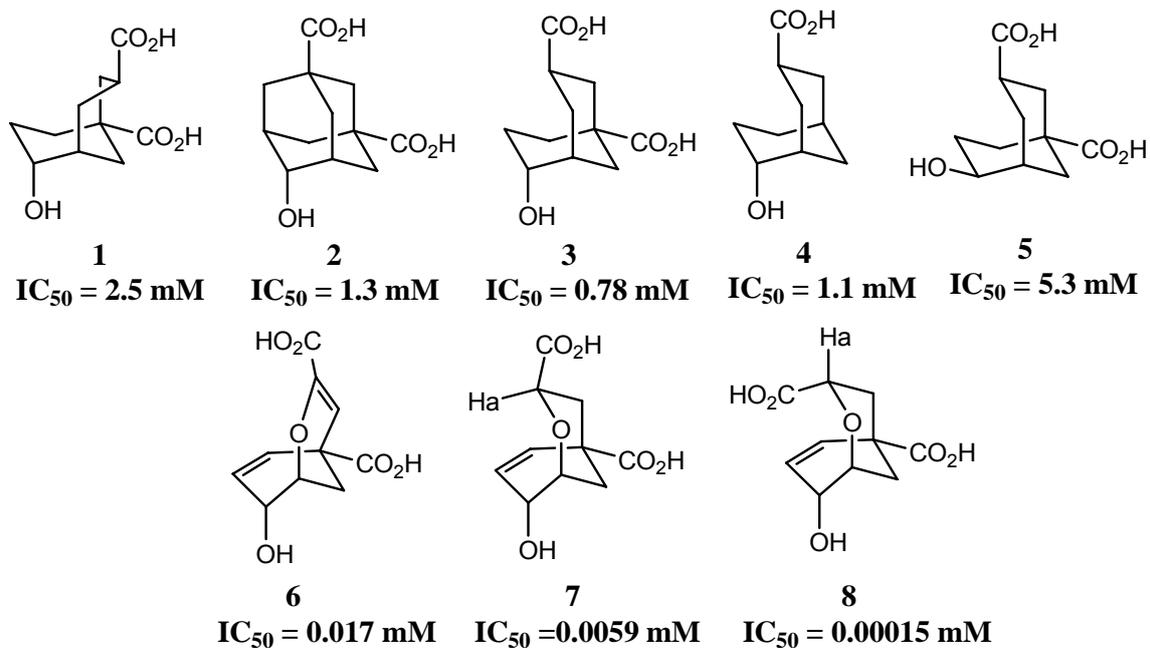
**注意:**有3個氫的吸收看不到，因為這3個氫可與  $D_2O$  交換，此外在3.12的2個氫也會緩慢交換所以是單峰。 $^{13}C$ -NMR ( $D_2O$ , 75 MHz): 203, 178, 173, 132 (含2個相同的碳), 127 (含2個相同的碳), 65, 49, 48.

**化學位移的表示法:** H, integrals (氫的數量); d, doublet (二重峰); dd, doublet of doublet (二重峰的二重峰); J, coupling constant (偶合常數); t, triplet (三重峰); s, singlet (單峰)。

下圖為不同位置之氫在 NMR 光譜中的化學位移



我們認為 Chorismate mutase 可以穩定 Claisen 式的重排反應中活化錯合物(如上圖中[ ]內的物種)。這對設計酵素抑制劑非常重要。抑制劑又可叫類活化錯合物，它是模仿真正的活化錯合物的結構。類活化錯合物是設計來佔據酵素中的反應中心，使酵素不能進行催化反應。許多 Chorismate mutase 的抑制劑已被合成出，其中八個 (如下) 是很好的抑制劑。其中  $IC_{50}$  的數值越小代表抑制效果越好。



**11-3.** 根據抑制劑的結構和  $IC_{50}$  的數值，在答案卷上寫出下列所有正確敘述的選項。

( $IC_{50}$  的數值若改變超過五倍，則被視為是重要的因素)

- (a) 羥基的位置是抑制劑好壞的重要因素。
- (b) 同時含有兩個酸基是抑制劑好壞的重要因素。
- (c) 此反應的活化錯合物含有兩個六員環，其中一個是椅型 (chair form)，和一個扭曲的船型 (twist-boat form)。
- (d) 抑制劑 **7** 和 **8** 只能夠用  $^1\text{H-NMR}$  中  $H_a$  的位置來判斷。

**11-4.** 根據類活化錯合物 (抑制劑) 之結構，畫出 chorismic acid 轉換成 prephenic acid 的六員環活化錯合物之結構，並推測其  $IC_{50}$  值。

**11-5.** 與未催化的加熱轉換做比較，chorismate mutase (突變酶) 因為大幅降低反應之活化能 (activation energy;  $E_a$ )，所以可加速轉換 chorismic acid 成為 prephenic acid，而且在  $25^\circ\text{C}$  時是未催化轉換的  $1 \times 10^6$  倍。計算 chorismate mutase (突變酶) 在  $25^\circ\text{C}$  時，活化能之降低量。

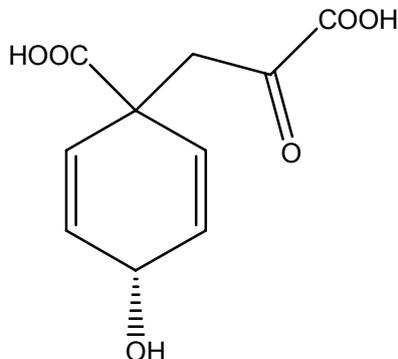
對於未催化的加熱轉換 chorismic acid 成為 prephenic acid，其  $H_{\text{uncat}}^\ddagger = 86,900$

**J/mol**。現假設  $E_a = H^\ddagger$ ，計算 在什麼溫度下，未催化之加熱轉換的速率會與酵素在  $25^\circ\text{C}$  條件下催化轉換的速率相等？

11-1. 10 分

3

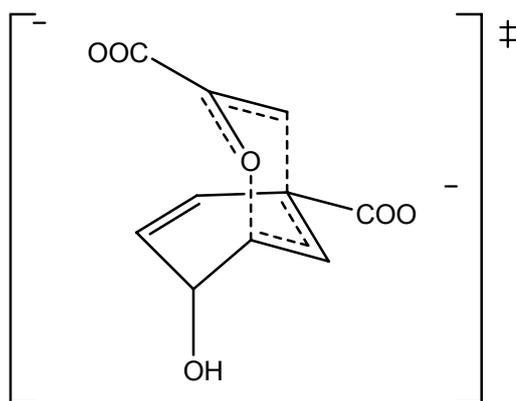
11-2. 30 分



11-3. 每一個 2.5 分

a, c, d

11-4 30 分



Transition State

11-5.

對酵素反應，應用阿瑞尼士反應。

$$k_{\text{cat}}/k_{\text{uncat}} = A \exp(-E_{a, \text{cat}}/RT) / A \exp(-E_{a, \text{uncat}}/RT) = \exp[-\Delta E_{a, \text{cat-uncat}}/RT]$$

$$= \exp[-\Delta E_{a, \text{cat-uncat}} (\text{J/mol}) / (2,480 \text{ J/mol})] = 10^6$$

$$\text{因此, } -\Delta E_{a, \text{cat-uncat}} = 34,300 \text{ J/mol}$$

15 分

$$k_{\text{uncat}, T}/k_{\text{uncat}, 298} = \exp(-\Delta H^{\ddagger}_{\text{uncat}}/RT) / \exp(-\Delta H^{\ddagger}_{\text{uncat}}/298R) = \exp[(-\Delta H^{\ddagger}_{\text{uncat}}/R)(1/T-1/298)]$$

$$\ln(k_{\text{uncat}, T}/k_{\text{uncat}, 298}) = 13.8 = [(-86900/8.32)(1/T-1/298)]$$

$$\text{因此, } T = 491 \text{ K, or } 218^{\circ}\text{C}$$

15 分

$$-E_{a, \text{cat-uncat}} = 34,300 \text{ J/mol } T = 491 \text{ K, or } 218^{\circ}\text{C}$$

