

拾伍、競賽試題及參考答案

筆試(一)

注意事項：可使用非程式型計算器。

壹、單選題（每題4分，共計40分）

一、單選題答案格：

題號	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
答案	B	D	B	B	D	A	C	C	C	D

二、單選題題目：

1. 附表是一些元素的原子序及原子量：

元 素	He	O	Na	Cl	Cu
原子序	2	8	11	17	29
原子量	4.00	16.0	23.0	35.5	63.5

在等質量的氦氣、水、食鹽、銅中，何者具有最多的電子？

- (A)氦氣 (B)水 (C)食鹽 (D)銅

2. 餐桌上放置一罐某品牌的運動飲料，包裝鋁罐表面印有營養標示及所含各離子濃度，唯有在營養標示欄中，鉀毫克數的印刷位置受到磨損而看不清楚。試推斷出其數值（鉀毫克數）為多少 mg？（原子量：C=12，O=16，Na=23，Cl=35.5，K=39，Ca=40）

營養標示（每 100 mL）	
熱 量	30.63 kcal
蛋白質	0.08 g
碳水化合物	7.59 g
鉀	? mg

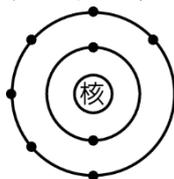
陽離子	離子濃度 (mmol/L)	陰離子	離子濃度 (mmol/L)
Na ⁺	13.0	Cl ⁻	16.8
K ⁺	4.90	檸檬酸根	13.0
Ca ²⁺	1.20	乳酸根	12.0

- (A)300 (B)30 (C)3 (D)19.1

3. 一面心立方之單位格子中，A 原子在單位格子中的 8 個頂點，B 原子在 6 個面的中心，單位格子邊長為 $L \text{ \AA}$ ，若原子量為 $A=a$ ， $B=b$ ，下列何者為該晶體密度之計算式？

- (A) $\frac{3a+b}{0.15L^3}$ (B) $\frac{a+3b}{0.6L^3}$ (C) $\frac{a+3b}{0.15L^3}$ (D) $\frac{3a+b}{0.6L^3}$

4. 某元素的最外層有 6 個電子，如附圖所示，下列敘述何者正確？



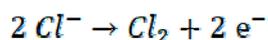
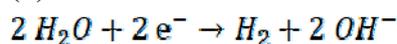
- (A)最外層電子是處於全滿的安定狀態 (B)此原子為非金屬元素
(C)最外層電子分布於 K 層 (D)容易失去最外層電子，成為安定的鈍氣組態
5. 下列哪一選項中，物質所含的原子個數相當於 0.75 倍的亞佛加厥數？(原子量：H=1，C=12，O=16，S=32，Cl=35.5)
- (A)4 克甲烷 (B)71 克氯氣 (C)20 克三氧化硫 (D)11 克二氧化碳
6. 下列那個化合物的理論儲氫量最高？
- (A) NaBH₄ (B) NaH (C) NaAlH₄ (D) MgH₂
7. 下列有關氧化還原的觀念那一個錯誤？
- (A)過氧化氫可以為還原劑。
(B)化合物有較高的還原電位即代表有較強氧化能力。
(C)鋰離子電池中的鋰離子在充放電過程中沒有參與氧化還原反應。
(D)伏打電池中的鹽橋內離子的濃度會影響電池電壓的大小。
8. 某生配置 10⁻⁸ M KOH 溶液，請問其 pH 值為多少？
- (A) 6.98 (B) 7.00 (C) 7.02 (D) 6.00
9. 下列有關於二氧化碳的觀念那一個錯誤？
- (A)天然氣發電廠所產生之二氧化碳排放低於燃燒煤炭。
(B)二氧化碳化學結構中的 C=O 雙鍵可以吸收地表輻射的紅外線。
(C)超臨界二氧化碳萃取過程在低於一般室溫下溫度與高於一大氣壓下進行。
(D)可以使用氫氧化鈉捕捉空氣中的二氧化碳。
10. 下列有關於氟的觀念那一個錯誤？
- (A)牙膏中的氟離子會與牙齒表面形成 CaF_{2(s)} 沈積，能有效降低蛀牙的發生率。
(B)半導體廠中二氧化矽層的蝕刻試劑常使用 HF 與 NH₄F，為一緩衝溶液。
(C)不沾鍋表面塗覆的聚四氟乙烯，其疏水與疏油的原理，來自於氟離子高電負度導致整體分子極性降低。
(D)HF 與 HCl、HBr、HI 皆被列為強酸。

貳、計算與問答題 (共計 60 分，見各題配分，需寫出計算過程)

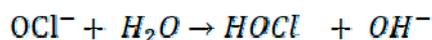
1. 假設有元素 A、B、C、D、E、F、G，其原子序分別為 11、12、13、14、15、16、17，試以元素符號回答下列問題：
- (1)若 C 與 F 結合時，其化學式為何?(2%)
(2)若 A 與 G 結合時，會以何種鍵結模式連結?(2%)
(3)同一種原子組成元素時，何者可形成雙原子分子?(2%)
(4)比較 A~G 的元素形成固體，何者的熔點最高?(2%)
(5)畫出 E 與 G 結合時，符合八隅體的分子之路易斯結構式?(2%)

答：

(1)



(2)



$$\frac{[OH^-]^2}{0.01} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{3 \times 10^{-8}} = 3.33 \times 10^{-7}$$

$$[OH^-] = 5.8 \times 10^{-5} \text{ M}$$

5. 計算 $Fe(OH)_3$ ($K_{sp} = 2 \times 10^{-39}$) 在去離子水中的溶解度。(10%)

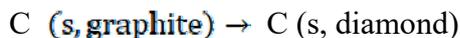
答：

$$\frac{2 \times 10^{-39}}{(1 \times 10^{-7})^3} = Fe^{3+} = 2 \times 10^{-18} \text{ M}$$

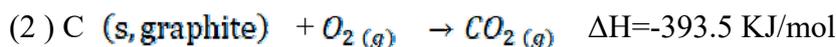
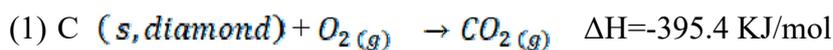
6. 石墨(graphite)與金剛石(diamond)在氧氣中燃燒的反應熱分別為 -393.5 kJ/mol 與 -395.4 kJ/mol 。

(1) 請寫出石墨與金剛石熱化學方程式。(5%)

(2) 根據赫士定律算出下列反應式的反應熱。(5%)



答：



$$\Delta H = -393.5 \text{ KJ} - (-395.4 \text{ KJ}) \quad \Delta H_2 = +1.9 \text{ KJ/mol}$$

筆試(二)

注意事項：可使用非程式型計算器。

計算與問答題（共計 100 分，見各題配分）（需寫出計算過程）

1. a. 在標準溫度和壓力下，估算一公尺立方體積內空氣之重量。(3%)
b. 在熱平衡情況下，大氣層中一個質量 m 的分子在高度 h 出現的機率是正比於波茲曼分佈， $\exp[-E(h)/k_B T]$ ，其中 $E(h)$ 是重力位能、 k_B 則是波茲曼常數 ($8.617\ 333\ 262\ 145 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$)。因此在相對於地表 (h_0)，高度 h 的空氣密度 $\rho(h)$ 為

$$\frac{\rho(h)}{\rho(h_0)} = \exp\left[-\frac{mg(h-h_0)}{k_B T}\right]$$

若將(a)之立方體由地表(標準溫度和壓力下)堆疊至無限遠處(即其中之空氣重量隨高 h 增加而遞減至趨近於零)，估算此立方柱內空氣之總重量。(7%)

答：

a. $PV = nRT = (W/M)RT \Rightarrow W = PVM/RT$

For air of ~20% O_2 and ~80% N_2 , $M_{\text{air}} \sim 0.2 \times M_{\text{O}_2} + 0.8 \times M_{\text{N}_2} = 28.8 \text{ g/mol}$

$\Rightarrow W = PVM/RT = 1(\text{atm}) \times 1(\text{m}^3) \times 1000(\text{L/m}^3) \times 28.8(\text{g/mol}) / [0.082(\text{Latm/Kmol}) \times 273(\text{K})] = 1260(\text{g})$

b. $\text{STP} \Rightarrow 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 101325 \text{ N/m}^2 = 101325 \text{ kgf/m}^2 \Rightarrow 101325 \text{ kg in weight}$

2. 於 2019 年，國際單位制(SI)重新定義質量為普朗克常數($6.626\ 070\ 15 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$)、真空中光速($299\ 792\ 458 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)、與時間(^{133}Cs 基態頻率為 $9\ 192\ 631\ 770 \text{ Hz}$)的關係，同時將 1 莫耳定義為 $6.022\ 140\ 76 \times 10^{23}$ 個粒子。

a. 於 2019 年前，質量的定義為何？(5%)

b. 新的定義有何優點與缺點？(5%)

c. 新的定義對化學計量有何影響？(5%)

答：

a. A Pt-Ir alloy rod of 1 kg (IPK, International Prototype of the Kilogram)

b. Pros: based on physical constants that does not change anywhere in this universe.

cons: the mol is no longer related to mass and other 5 basic units directly making mol like a scaling factor of mass.

c. The molar mass constant is no longer exact $1 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$ and relative atomic mass of ^{12}C became $11.9999999958 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$. As a result, the atomic mass listed in periodic table needs to be revised to account the difference in order to weight for correct mol of chemicals.

3. 於 2017 年，國際純化學和應用化學聯合會(IUPAC)建議修改週期表上所列出的原子量，並分成四類。其中以碳為例，由給定之 12.011 修改為 [12.0096, 12.0116] 之範圍。

a. 為何將給定之數值修改為一定範圍之區間？(2%)

- b. 對於個別同位素之精確質量，為何原子序小於 6 的元素其原子量略大於整數，而對於原子序大於 7 的元素其原子量略小於整數?(8%)

答：

- a. The relative abundance of stable isotopes is actually different when sampling different sources on the earth. Therefore, a fixed abundance-weighted average atomic weight cannot represent the true average everywhere on the earth. As a result, a range is given to account for this difference.
- b. To bind positively charged protons within the nucleus, some mass was lost to become the energy of strong force through $E = mc^2$. For higher Z , more mass defect is required to bind more proton together, vice versa. While the atomic mass was defined to be exactly 12 for ^{12}C , lighter element retain more weight and the exact mass is greater than integer, vice versa.

4. 在 300K 時，已知矽的晶格常數為 0.357 nm 且每立方公分有個 1.45×10^{23} 個缺陷，若在相鄰的區域分別摻雜入 9.40×10^{-3} ppm 的硼與 5.60×10^{-3} ppm 的磷使其分別形成 p 型與 n 型半導體，計算其 p-n 接面之開路電壓。(10%)

答：

There are 8 atoms (4 as FCC and 4 at T_d sites) in an unit cell, the atomic density is than $8/[0.357(\text{nm}) \times 10^{-7}(\text{cm/nm})]^3 = 5.00 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$.

For 9.40×10^{-3} and 5.60×10^{-3} ppm doping, the density of hole and is 2.80×10^{14} and cm^{-3} .

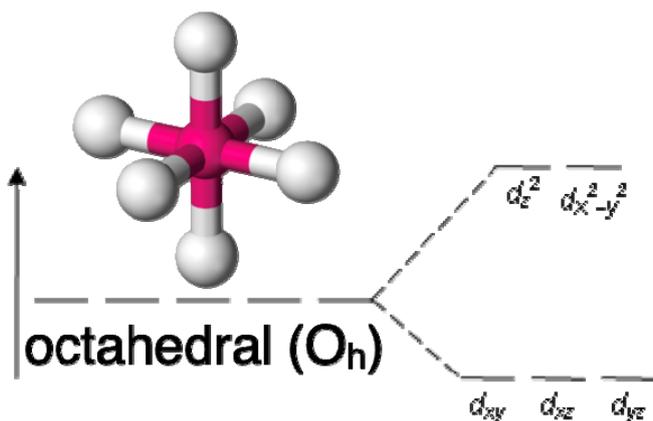
Using Nernst equation of $\Delta E = RT/nF \ln(Q)$

$$\left. \begin{aligned} \Delta E_n &= -0.0256 \ln \frac{2.80 \times 10^{14}}{1.45 \times 10^{22}} = -0.253 \text{ eV} \\ \Delta E_p &= +0.0256 \ln \frac{4.70 \times 10^{14}}{1.45 \times 10^{22}} = +0.266 \text{ eV} \end{aligned} \right\} \Delta E_{pn} = 0.519 \text{ eV}$$

5. 過渡元素形成配位鍵時，其 d 軌域常受配位基之電子排斥而分裂為數個能階，以 FeBr_2 與 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 等以鐵為中心之正八面體構型為例，解釋為何 FeBr_2 具有順磁性而 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 具有逆磁性。(10%)

答：

In O_h field, $d_{x^2-y^2}$ and d_{z^2} pointed toward XY and Z axis that experience more strong repulsion energy from the ligand on these axis. Therefore, their energy increased. On the other hand, d_{xy} , d_{yx} and d_{xz} are between axis; hence, the experienced less repulsion and the energy is lowered to keep the energy conservation.



Since Br^- is a weak ligand, it caused less repulsion; hence, electrons will fill all 5 states before forced to form a pair in e_g . In other words, the final electronic configuration is $e_g^4 t_{2g}^2$. Because there are 4 unpaired electrons and total spin $\neq 0$, it is paramagnetic.

For a strong ligand of CN^- , it caused more significant splitting in d-orbitals. As a result, electrons will fill e_g completely before fill t_{2g} . With the final configuration of e_g^6 on Fe^{2+} core, there is no unpaired electron and total spin = 0. As a result, it is diamagnetic.

6. 今有一 $5.0 \text{ cm} \times 5.0 \text{ cm}$ 大，密度為 $1.0 \times 10^{15} \text{ atom/cm}^2$ 之二維單原子層之光電極於超高真空中，其功函數為 4.51 eV ，特徵之電子束縛能(結合能)為 27460 kJ/mol 且光電效應之發生幾率為 1.37×10^{-30} ，照射波長為 0.83400 nm ，通量為 $4.0 \times 10^{26} \text{ photon/m}^2\text{s}$ 之光束。
- 若該原子層對地為良好導體($\sim 0 \Omega$)，對電極(系統中另一個用於收集來自光電極的金屬片)上電壓超過或低於幾伏特時將無法於對電極上量測到對地之光電流?(5%)
 - 若該原子層對地為不良導體($3.0 \times 10^{12} \Omega$)，對電極上電壓超過或低於幾伏特時將無法於對電極上量測到對地之光電流?(5%)

答：

a. $\lambda = 0.83400 \text{ nm} \Rightarrow E = hc/\lambda = 1486.7 \text{ eV}$

$27460 \text{ kJ/mol} = 284.6 \text{ eV}$

Kinetic energy of photonelectron = $1486.7 \text{ eV} - 284.6 \text{ eV} - 4.51 \text{ eV} = 1197.6 \text{ eV}$

\Rightarrow need to have a voltage lower than -1197.6 eV to repel the photon electron.

b. Photoelectric current = $4.0 \times 10^{26} \text{ photon}/(\text{m}^2\text{s}) \times 1.0 \times 10^{15} \text{ atom/cm}^2 \times (5.0 \text{ cm} \times 0.01 \text{ cm/m})^2 \times 1.37 \times 10^{-30} = 1.4 \times 10^9 \text{ electron/s} = 2.2 \times 10^{-10} \text{ C/s} = 2.2 \times 10^{-10} \text{ A}$

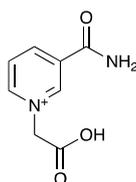
Consider the resistance of $3.0 \times 10^{12} \Omega$, the surface will gain $V = IR = 2.2 \times 10^{-10} \text{ A}$

$\times 3.0 \times 10^{12} \Omega = +660 \text{ V}$. Therefore, the kinetic energy is 660 V lower and the counter electrode only need -540 V to stop the photocurrent.

Should consider the significant figure for grading.

7. 請問下圖所列之有機陽離子化合物

- 含有哪幾種有機官能基?(6%)
- 哪些氫原子可形成有效氫鍵?請簡要說明及解釋。(4%)



答：

- a. 羧酸、醯胺、芳香環。
- b. 全部。N-H、O-H 是因為 N、O 的高陰電性，C-H 是正電荷所誘發。

8. 常壓下，1 立方公分金塊的熔點為 1064 °C，但小於 5 nm 的金奈米粒子的熔點約為 500 °C，請問其原因。(5%)

答：

因為尺寸愈小表面原子數占總原子數比例會愈高，而表面原子比內部原子不穩定因此小於 5 nm 的金奈米粒子的熔點會大幅下降。

9. 某烷類只知其特徵是具有最少光學異構物之烷類，在 25 °C，1 atm 進行實驗時發現其燃燒時是以每分鐘 2.45 升之速率被消耗，請問同溫同壓下生成 CO₂ 的速率為每小時多少摩爾？(10%)

答：42 mol/hr

最少光學異構物之烷類為庚烷。

庚烷摩爾數：2.45/22.4=0.1 mol，因此庚烷的消耗速率為 0.1 mol/min。

庚烷燃燒反應方程式： $C_7H_{16(g)} + 11O_{2(g)} \rightarrow 7CO_{2(g)} + 8H_2O_{(g)}$

則 CO₂ 的生成速率為 C₇H₁₆ 消耗速率的 7 倍，∴CO₂ 的生成速率為 7×0.1×60=42 mol/hr。

10. 下列有關碰撞學說、反應速率與活化能之敘述，哪些是錯誤？(全對 10%，無部份給分)

- (A) 碰撞一旦形成活化錯合物，必能產生生成物。
- (B) 活化能為活化錯合物之熱含量。
- (C) 反應過程中活化錯合物位能之高低會受溫度、反應物的本質及催化劑的影響。
- (D) 觀察反應的發生，只要是氣體的反應，皆可測量壓力變化來測量反應速率。
- (E) 本性、活化能、催化劑及反應熱皆會影響影響速率常數 k

答：ABCDE

- (A) 活化錯合物也可以返回原本反應物的狀態，不一定會形成生成物。
- (B) 活化能為活化複合體與反應物之位能差。
- (C) 活化錯合物位能的高低是由反應機構來決定的，而反應機構只受反應物的本質及催化劑的影響。
- (D) 左右係數和相同時無法以壓力變化測量
- (E) 影響速率常數 k 之因素：本性、活化能、催化劑及溫度，與濃度、反應熱等無關。

筆試(三)

注意事項：可使用非程式型計算器。

壹、單選題（每題 3 分，共計 45 分）

一、單選題答案格：

題號	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
答案	C	C	C	C	D	C	D	C	B	B
題號	11	12	13	14	15					
答案	C	D	C	C	B					

二、單選題題目：

1. 在平流層，臭氧產生是由氧分子經照光分解成氧原子，氧原子再與氧分子反應形成。假設照光反應所需的光波長為 254 nm，試問氧分子之解離能(kJ/mol)為何？
 (A) 370 (B) 420 (C) 470 (D) 520
2. 下列有關氫原子的光譜及其能階之敘述何者正確？
 (A) 因氫原子只有一個電子，故光譜只有一條線譜。
 (B) 電子由較高能階回到低能階時，放出的能量主要為電能。
 (C) 電子在 $n=\infty$ 的軌道時具有最高的能量。
 (D) 電子存在的軌道以主量子數 n 表示， n 可為任意實數。
3. 下列能階的能量比較關係，何者對氫原子和氦原子均適用？
 (A) $3s > 3p$ (B) $3s > 4s$ (C) $4p > 3s$ (D) $4s = 4p$
4. 在多電子原子能階中，電子在下列何種能階間躍遷變化時，最多可產生 10 條不同頻率之譜線？
 (A) $3s \rightarrow 1s$ (B) $3s \rightarrow 2s$ (C) $3p \rightarrow 1s$ (D) $4s \rightarrow 2p$
5. 下列有關原子軌域之敘述，何者正確？
 (A) 氫原子的 $3s$ 軌域能量較 $3p$ 軌域能量低。
 (B) 鋰原子的 $2s$ 與 $4s$ 軌域球形分布，只是個數不同。
 (C) $3d$ 表示有 3 個互相垂直的 d 軌域。
 (D) 對 p_x 軌域而言，電子出現在 yz 平面上的機率為零。
6. 某 +2 價離子之原子核外電子之分布如下： $n=1$ 有二個電子， $n=2$ 有八個電子， $n=3$ 有十三個電子，則由該離子所形成之中性原子，其基態電子組態中， $3d$ 軌域含有多少個電子？
 (A) 3 (B) 4 (C) 5 (D) 6
7. 甲、乙為中性原子，丙為 1 價陽離子，丁為 2 價陽離子，其電子組態分別如下：
 甲： $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ ；乙： $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9 4s^2$ ；丙： $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ ；
 丁： $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$ 。下列敘述何者錯誤？
 (A) 甲、丁為同一元素。 (B) 丙、丁為同一元素。
 (C) 甲之電子組態較乙之電子組態穩定。 (D) 由乙 \rightarrow 甲需吸收能量。
8. 甲、乙、丙三元素在週期表的位置相鄰且均屬於前三週期內，其中有一元素與另一元素同週期，相鄰同時又與第三元素同族。假設甲的原子序為 Z ，其最外層的電子數為 n ，而該

三元素的原子序總和為該三元素的各外層電子數總和的 2 倍加 1。則該三元素的原子序為：

- (A) 5, 6, 13 (B) 5, 6, 14 (C) 6, 7, 14 (D) 6, 7, 15

9. 已知甲、乙、丙、丁 4 種元素，在週期表中之相關位置如下圖所示，若甲為第三周期的元素丁為第 14 族的元素，下列敘述正確的有哪幾項？(I)甲的原子序為 13；(II)甲為非金屬元素；(III)乙和丁為金屬元素；(IV)乙的元素符號為 Ga；(V)丁的電子組態為 $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^1$ 。

		甲	
乙			丙
	丁		

- (A) I, IV (B) II, III, IV (C) II, IV, V (D) I, III, IV

10. 某一溫度下，有一分解反應 $2A \rightarrow 2B + C$ ，其反應物濃度與時間之關係如下：

時間(s)	0	200	400	600	800	1000
[A] (M)	1.00	0.80	0.64	0.51	0.41	0.33

下列敘述何者錯誤？

- (A) 此反應之半生期與 $[A]_0$ 無關 (B) 此反應之半生期與 $[A]_0$ 成反比
(C) 反應之速率常數為 $1.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (D) 此反應級數為一級反應

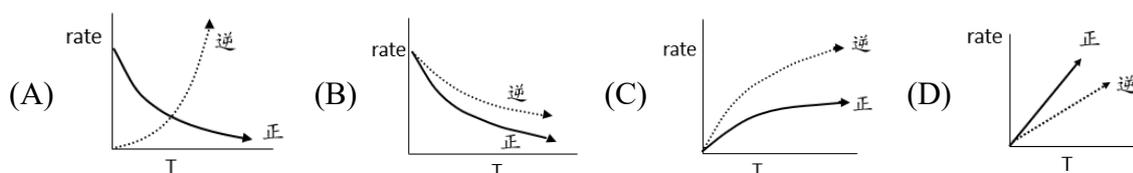
11. 在某一溫度下，反應 $3A + B \rightarrow C + D$ 速率常數的單位為 $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，則下列何者不可能為本反應之反應速率定律式？

- (A) $r = k[A]^2$ (B) $r = k[A][B]$ (C) $r = k[A]^2[B]$ (D) $r = k[A]^3[B]^{-1}$

12. 在某一溫度下，有一反應之反應速率降至其初速率之 $\frac{1}{8}$ 時，反應物的濃度恰等於其初濃度的 $\frac{1}{2}$ ，則此反應的級數應為：

- (A) 0 (B) 1 (C) 2 (D) 3

13. 有一放熱反應，當反應達平衡後，若瞬間提高溫度，此時正逆反應之速率與溫度應如何表示？



14. 下列敘述何者正確？

- (A) 催化劑會改變反應的平衡常數。
(B) 一反應之活化能愈大，反應速率也愈大。
(C) 一反應之活化能愈大，則溫度對反應速率之影響愈顯著。
(D) 酶的催化能力會隨溫度增加而增加。

15. 下列哪些因素會使反應速率常數 k 改變？

(I) 反應物的濃度；(II) 溫度；(III) 溶劑的種類；(IV) 催化劑；(V) 反應物的壓力

- (A) I, II, III (B) II, III, IV (C) I, II, IV (D) I, III, IV

貳、計算與問答題 (共計 55 分，見各題配分) (需寫出計算過程)

(一) 反應物，S，在酵素催化下，反應速率， v (單位為 Ms^{-1})，和反應物濃度， $[\text{S}]$ (單位為 M)，

的關係式如下：

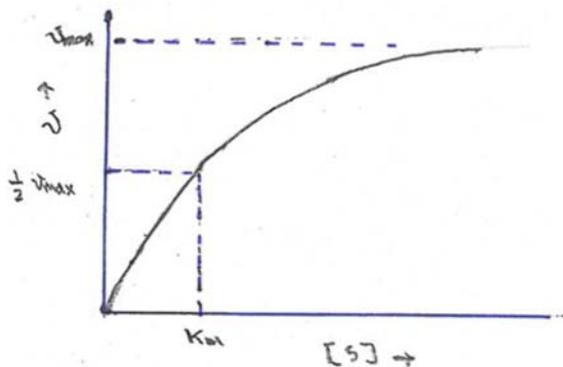
$$v = v_{\max} [S] / (K_m + [S])$$

其中， v_{\max} 為反應過程的最大反應速率， K_m 為 Michaelis 常數。

請回答下列問題：

1. 以 v (為 Y 軸) 對 $[S]$ (為 X 軸) 畫出 v 對 $[S]$ 關係的示意圖(A 圖)。(3%)

答：



2. (1). 當 $[S]$ 的值趨近於無窮大時， $v = \underline{1} v_{\max}$ 。(2%)

(2). 當 $[S]$ 的值等於 K_m 時， $v = \underline{0.5} v_{\max}$ 。(2%)

3. 以 $1/v$ (為 Y 軸) 對 $1/[S]$ (為 X 軸) 作圖會得到一條直線。

此直線的斜率 = $\underline{K_m / v_{\max}}$ (請以 v_{\max} 和/或 K_m 等表示) (2%)、

此直線的截距 = $\underline{1 / v_{\max}}$ (請以 v_{\max} 和/或 K_m 等表示) (2%)。

(二) 若有抑制劑， I ，存在，進行 Competitive 抑制，則反應速率， v ，和反應物濃度， $[S]$ ，的關係式變成下式：

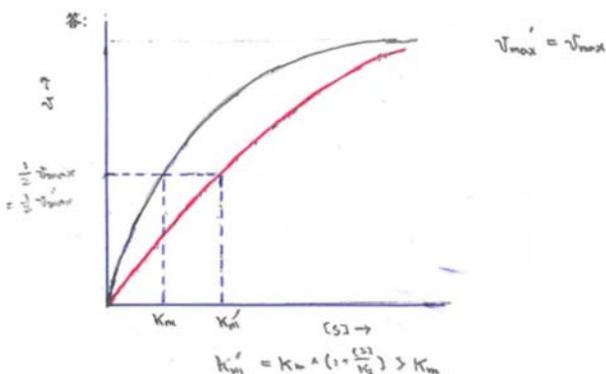
$$v = v_{\max} [S] / \{ K_m (1 + [I]/K_I) + [S] \}$$

其中， v_{\max} 為反應過程的最大反應速率， K_m 為 Michaelis 常數， K_I 為常數。

請回答下列問題：

4. 以 v (為 Y 軸) 對 $[S]$ (為 X 軸) 畫出 v 對 $[S]$ 關係的示意圖。並指出此 B 圖和前 A 圖不同之處。(4%)

答：



5. (1). 當 $[S]$ 的值趨近於無窮大時， $v = \underline{1} v_{\max}$ 。(2%)

(2). 當 $[S]$ 的值等於 K_m 時， $v = \underline{1 / (1 + [I]/K_I)} v_{\max}$ 。(2%)

6. 以 $1/v$ (為 Y 軸) 對 $1/[S]$ (為 X 軸) 作圖會得到一條直線。

此直線的斜率 = $\frac{K_m}{v_{max}} \times (1 + [I]/K_I)$ (請以 v_{max} 和/或 K_m 等表示) (2%)、
 此直線的截距 = $\frac{1}{v_{max}}$ (請以 v_{max} 和/或 K_m 等表示) (2%)。

(三)若有抑制劑, I, 存在, 進行 Non-Competitive 抑制, 則反應速率, v , 和反應物濃度, $[S]$, 的關係式變成下式:

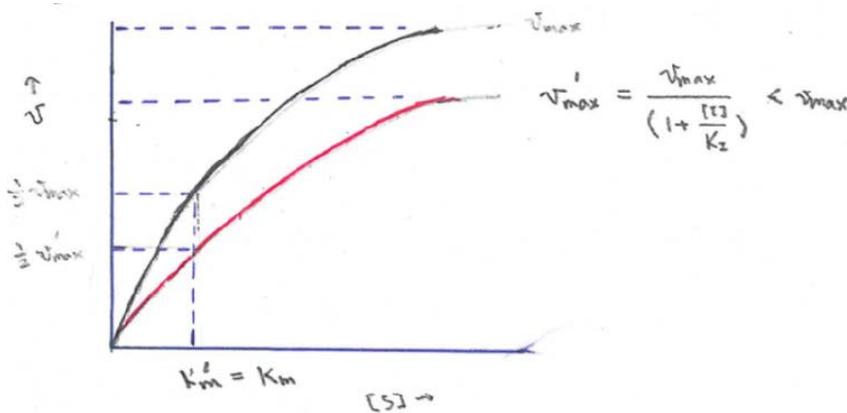
$$v = v_{max} [S] / \{ (K_m + [S]) (1 + [I]/K_I) \}$$

其中, v_{max} 為反應過程的最大反應速率, K_m 為 Michaelis 常數, K_I 為常數。

請回答下列問題:

7. 以 v (為 Y 軸) 對 $[S]$ (為 X 軸) 畫出 v 對 $[S]$ 關係的示意圖。並指出此 C 圖和前 A 圖不同之處。(4%)

答:



8. (1)當 $[S]$ 的值趨近於無窮大時, $v = \frac{1}{(1 + [I]/K_I)} v_{max}$ 。(2%)

(2)當 $[S]$ 的值等於 K_m 時, $v = \frac{0.5}{(1 + [I]/K_I)} v_{max}$ 。(2%)

9. 以 $1/v$ (為 Y 軸) 對 $1/[S]$ (為 X 軸) 作圖會得到一條直線。

此直線的斜率 = $\frac{K_m}{v_{max}} \times (1 + [I]/K_I)$ (請以 v_{max} 和/或 K_m 等表示) (2%)、

此直線的截距 = $\frac{1}{v_{max}} \times (1 + [I]/K_I)$ (請以 v_{max} 和/或 K_m 等表示) (2%)。

(四)若有抑制劑, I, 存在, 進行 Un-Competitive 抑制, 則反應速率, v , 和反應物濃度, $[S]$, 的關係式變成下式:

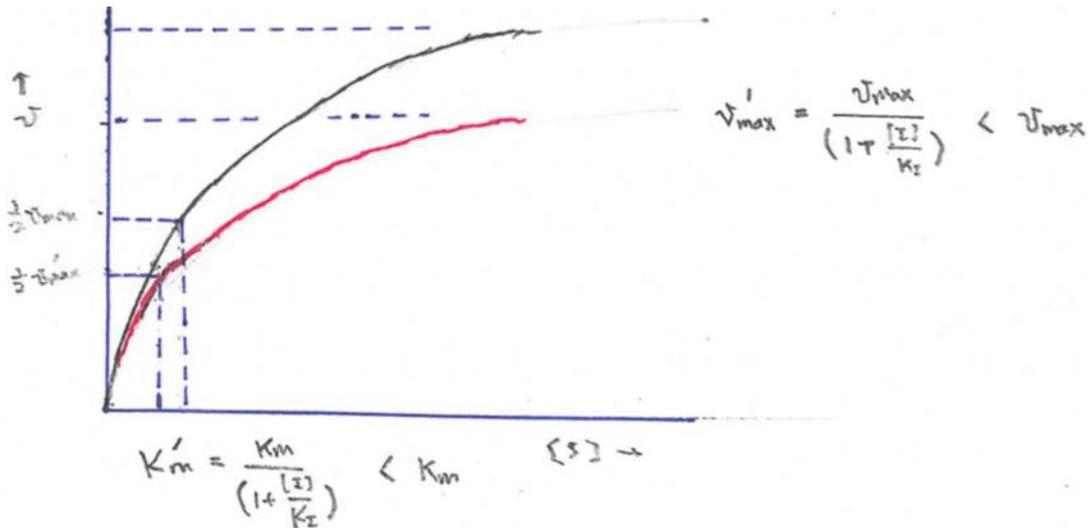
$$v = v_{max} [S] / \{ K_m + [S] (1 + [I]/K_I) \}$$

其中, v_{max} 為反應過程的最大反應速率, K_m 為 Michaelis 常數, K_I 為常數。

請回答下列問題:

10. 以 v (為 Y 軸) 對 $[S]$ (為 X 軸) 畫出 v 對 $[S]$ 關係的示意圖。並指出此 D 圖和前 A 圖不同之處。(4%)

答:



11. (1) 當[S]的值趨近於無窮大時， $v = \frac{1}{1 + [I]/K_i} v_{max}$ 。(2%)

(2) 當[S]的值等於 K_m 時， $v = \frac{1}{v_{max}} \times (1 + [I]/K_i) v_{max}$ 。(2%)

12. 以 $1/v$ (為 Y 軸) 對 $1/[S]$ (為 X 軸) 作圖會得到一條直線。

此直線的斜率 = $\frac{K_m}{v_{max}}$ (請以 v_{max} 和/或 K_m 等表示) (2%)、

此直線的截距 = $\frac{1}{v_{max}} \times (1 + [I]/K_i)$ (請以 v_{max} 和/或 K_m 等表示) (2%)。

(五) 在無抑制劑存在下，此酵素催化反應，以 $1/v$ (為 Y 軸) 對 $1/[S]$ (為 X 軸) 作圖 會得到一條直線 (v 的單位為 Ms^{-1} 、[S] 的單位為 M)，斜率為 $1/40$ ，截距為 $1/4$ 。在抑制劑濃度，[I]，為 0.01M 時，以 $1/v$ 為 Y 軸 對 $1/[S]$ 為 X 軸 作圖 會得到一條直線 (v 的單位為 Ms^{-1} 、[S] 的單位為 M)，斜率為 $1/30$ ，截距為 $1/3$ 。請問：

13. $v_{max} = 4 \text{ Ms}^{-1}$ (2%)， $K_m = 0.1 \text{ M}$ (2%)

14. 此抑制作用屬於何種? (Competitive Inhibition、Non-Competitive Inhibition 或 Un-Competitive Inhibition)

Non-Competitive Inhibition (2%) $K_i = 0.03 \text{ M}$ (2%)

筆試(四)

注意事項：可使用非程式型計算器。

壹、單選題（每題 5 分，共計 75 分）

一、單選題答案格：

題號	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
答案	D	D	B	A D	C	C	A	B	B	C
題號	11	12	13	14	15					
答案	E	A	E	A	E					

二、單選題題目：氣體常數: $0.0820 \text{ L}\cdot\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

- 某一溫度下，反應 $2\text{NOCl}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ 的平衡常數 $K_c = 8.0$ 為了使 NOCl 的平衡濃度達到 1.00 M ，必須將多少莫耳的 NOCl 放入真空的 4.00 L 反應容器中？

(A) 3.52 (B) 5.04 (C) 9.00 (D) 14.08 (E) 22.00
- 將 75.0 g PCl_5 (莫耳質量為 208.24 g/mol) 氣體注入一個 3.00 L 的真空容器中，使其在 250°C 下達到平衡: $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

假設此反應在 250°C 時的平衡常數 $K_p = 1.80$ ，平衡時容器內的總壓力是多少？

(A) 2.27 atm (B) 2.88 atm (C) 4.54 atm (D) 7.43 atm (E) 9.69 atm
- 將硫化氫銨(莫耳質量為 51.11 g/mol) 固體加入 2.00 L 的燒瓶中，並將燒瓶密封。該固體在 25°C 下根據以下方程式分解: $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ ，平衡常數 $K_p = 0.108$ 。如果要在 25°C 下建立平衡，最初必須存在於燒瓶中的硫化氫銨的最小質量是多少？

(A) 0.917 g (B) 1.38 g (C) 2.74 g (D) 4.52 g (E) 5.81 g
- 將初始濃度分別為 0.012 M $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ 和 0.040 M $\text{CN}^{-}(\text{aq})$ 混合，所得溶液中的離子根據以下化學方程式進行反應：

$$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{CN}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}(\text{aq}) \quad K_c = 1.0 \times 10^{25}$$

當達成平衡時 $\text{CN}^{-}(\text{aq})$ 的濃度是多少？

(A) $2.1 \times 10^{-7} \text{ M}$ (B) $4.4 \times 10^{-7} \text{ M}$ (C) $6.4 \times 10^{-7} \text{ M}$ (D) $8.4 \times 10^{-7} \text{ M}$ (E) 0 M
- 碳酸鈣(莫耳質量為 100.09 g/mol) 在高溫下分解生成氧化鈣和二氧化碳，如下所示

$$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$$

該反應的 K_p 在 800°C 時為 1.16 。將裝有 10.0 g $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 的 5.00 L 容器抽真空後密封，然後加熱至 800°C 。忽略固體所佔的體積，當達到平衡時，固體中碳的總質量百分比是多少？

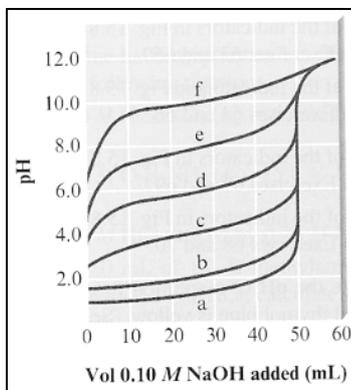
(A) 4.76 wt% (B) 5.36 wt% (C) 5.76 wt% (D) 5.96 wt% (E) 6.25 wt%
- 將 5.5 L 的 0.25 M HNO_3 溶液與 1.2 L 的 0.34 M HCl 溶液混合。混合溶液的 pH 值是多少？

(A) 0.13 (B) 0.27 (C) 0.57 (D) 0.84 (E) 1.07
- 反應 $\text{CaO}(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CaSO}_3(\text{s})$ 中

(A) O^{2-} 扮演路易士鹼、 SO_2 扮演路易士酸

(B) Ca^{2+} 扮演路易士鹼、 SO_4^{2-} 扮演路易士酸

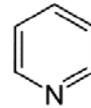
- (C) SO_2 扮演路易士鹼、 O^{2-} 扮演路易士酸
 (D) SO_4^{2-} 扮演布忍斯特-洛瑞鹼、 SO_2 扮演布忍斯特-洛瑞酸
 (E) O^{2-} 扮演布忍斯特-洛瑞鹼、 SO_2 扮演布忍斯特-洛瑞酸
8. 必須添加多少克的甲酸钠 (HCOONa ，莫耳質量為 68.01 g/mol) 到 350.0 mL 水中才能獲得 pH 值為 8.50 的溶液？ ($K_a(\text{HCOOH}) = 1.77 \times 10^{-4}$)
 (A) 0.23 g (B) 4.2 g (C) 12.0 g (D) 35.0 g (E) 57.0 g
9. 2.0 M 某弱酸 (HA) 溶液的離子化率為 0.014% 。此弱酸的 K_a 是多少？
 (A) 1.40×10^{-8} (B) 3.92×10^{-8} (C) 7.84×10^{-8} (D) 1.40×10^{-4} (E) 3.92×10^{-4}
10. 當下列兩種等體積的溶液混合時，哪一項會產生緩衝溶液？
 (A) $0.050 \text{ M H}_3\text{PO}_4$ 和 0.050 M HCl
 (B) $0.050 \text{ M H}_3\text{PO}_4$ 和 0.025 M HCl
 (C) $0.050 \text{ M NaH}_2\text{PO}_4$ 和 0.025 M NaOH
 (D) $0.050 \text{ M Na}_3\text{PO}_4$ 和 0.050 M NaOH
 (E) $0.025 \text{ M NaH}_2\text{PO}_4$ 和 0.050 M NaOH
11. 有一 500.0 mL 緩衝溶液，其中包含 0.30 M 乙酸 (CH_3COOH) 和 0.20 M 乙酸钠 (CH_3COONa)。加入 20.0 mL 1.00 M NaOH 溶液後，該溶液的 pH 值的變化是多少？ (CH_3COOH 的 $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$)
 (A) -0.14 (B) -0.08 (C) 0 (D) $+0.08$ (E) $+0.14$
12. 用 0.200 M NaOH 滴定 25.0 mL 未知濃度的氫氟酸溶液。加入 20.0 mL 鹼溶液後，滴定瓶中的 pH 值為 3.00 。原氫氟酸溶液的濃度是多少。 ($K_a(\text{HF}) = 7.1 \times 10^{-4}$)
 (A) 0.39 M (B) 0.57 M (C) 0.76 M (D) 1.6 M (E) 2.4 M
13. 磷酸銀(I)的 K_{sp} 為 1.8×10^{-18} 。計算磷酸銀(I)的莫耳溶解度。
 (A) $7.2 \times 10^{-1} \text{ M}$ (B) $1.8 \times 10^{-1} \text{ M}$ (C) $3.7 \times 10^{-5} \text{ M}$ (D) $2.1 \times 10^{-5} \text{ M}$ (E) $1.6 \times 10^{-5} \text{ M}$
14. Ag^+ 離子會與 NH_3 產生 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 錯離子，計算 AgCl 在 0.15 M NH_3 溶液中的莫耳溶解度。 ($K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.6 \times 10^{-10}$; $K_f(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = 1.5 \times 10^7$)
 (A) $6.7 \times 10^{-3} \text{ M}$ (B) $3.3 \times 10^{-4} \text{ M}$ (C) $1.3 \times 10^{-5} \text{ M}$ (D) $7.5 \times 10^{-5} \text{ M}$ (E) $9.3 \times 10^{-5} \text{ M}$
15. 下圖是以 0.1 M NaOH 溶液滴定六種不同的酸(均為 50 mL 的 0.1 M 溶液)所得到的滴定曲線，哪一條是滴定 $K_a \approx 1 \times 10^{-8}$ 的弱酸的曲線？



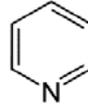
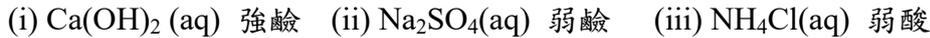
- (A) a 曲線 (B) b 曲線 (C) c 曲線 (D) d 曲線 (E) e 曲線

貳、問答題 (共計 25 分, 見各題配分)

1. 將下列物種分別歸類為強酸性、弱酸性、中性、強鹼性或弱鹼性。(6%)



答:



2. 針對下列平衡反應, $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ $\Delta H^\circ_{\text{rxn}} = -58 \text{ kJ/mol}$

列舉四項改變平衡的操作會有利於形成更多 N_2O_4 。(8%)

答:

增加 NO_2 、移除 N_2O_4 、降溫、縮小容器體積

3. 酸鹼滴定用的氫氧化鈉標準溶液依照下列方法配製與標定:

(i) 0.10 M NaOH 溶液的配製: 用乾燥小量筒量取 5.6 mL 飽和 NaOH 溶液上面的澄清液, 立即倒入已盛有 800 mL 新沸騰冷卻的蒸餾水的 1000 mL 容量瓶中, 搖勻後加水至刻度(1000 mL)後, 立即用瓶蓋蓋緊, 貼好標籤備用。

(ii) 0.10 M NaOH 溶液的標定: 精密稱取約 0.6 g 烘乾的鄰苯二甲酸氫鉀($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)。放入 250 mL 錐形瓶中, 加入 50 mL 新沸騰冷卻的蒸餾水。固體溶解後加入 1~2 滴酚酞指示劑, 用新配製的 NaOH 溶液滴定至溶液呈粉紅色, 經搖動半分鐘不褪色即達終點, 記錄讀數, 計算 NaOH 標準溶液的濃度。回答下列問題:

(A) 為什麼不直接稱量氫氧化鈉配成溶液, 而是要先配飽和溶液, 再稀釋?(2%)

(B) 選用鄰苯二甲酸氫鉀作標定用的標準物質的原因為何?(2%)

(C) 為什麼滴定終點溶液的粉紅色在空氣中會慢慢褪色?(2%)

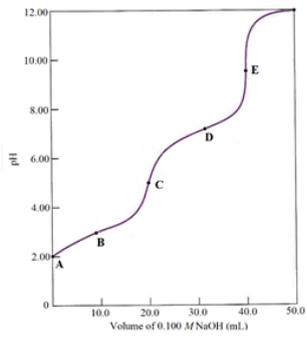
答:

(A) 因為 NaOH 很容易潮解, 不易準確稱量, 且會與空氣中 CO_2 作用。

(B) 純度極高; 在空氣中很穩定, 不會受到濕度的影響而改變組成; 分子量高, 稱量時誤差較小。

(C) 溶液吸收了 CO_2 生成 H_2CO_3 , 中和過量 NaOH 使酚酞粉紅色褪去。

4. 使用 0.100 M 的 NaOH 溶液滴定雙質子酸 H_2A , 滴定曲線如下圖。寫出 A~E 點, 溶液中除了 H_2O 及 Na^+ 以外的主要物種。(5%)



答：

(A) $\text{H}_2\text{A}, \text{H}^+$; (B) $\text{H}_2\text{A}, \text{HA}^-, \text{H}^+$; (C) HA^-, H^+ ; (D) $\text{HA}^-, \text{A}^{2-}$; (E) $\text{A}^{2-}, \text{OH}^-$

實驗操作(一)

題目:重金屬的檢測

注意事項:

1. 實驗進行中，請全程穿上實驗衣、戴上安全護目眼鏡，並請遵守實驗安全法則取藥及操作實驗，若有需要可以戴上口罩。
2. 若實驗中不慎打破玻璃器材，則不再補發；請務必小心使用。本實驗室提供之公用器材，如:衛生紙、有刻度的塑膠滴管、白色塑膠刮勺及2 mL微量離心瓶可自行取用。
3. 實驗結束後，將剩餘藥品及廢液倒入廢水桶中並清洗藥瓶及實驗器材，另將其依序分類並放置於指定區域內；若有疑問可詢問現場監考老師指示處理。

壹、實驗器材

一、個人藥品及器材:

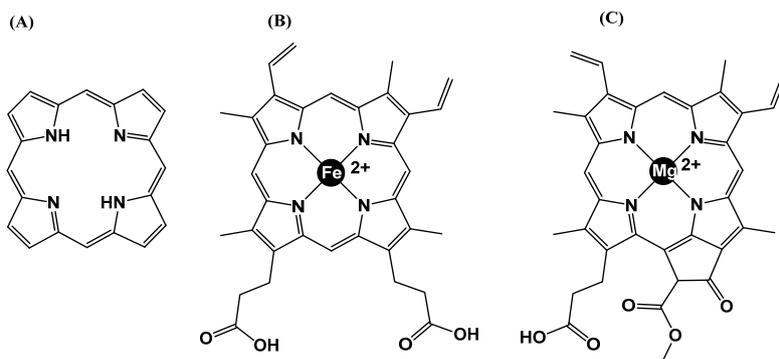
名稱	數量	名稱	數量
98 % TSP 試劑	1 份	100 mL 定量瓶	1 個
HEPES pH=7.5, 2 mM	150 mL	50 mL 定量瓶	1 個
0.01 M NaOH 溶液	1 小瓶	10 mL 定量瓶	3 個
0.01 M HCl	1 小瓶	100 mL 量筒	1 個
0.01 M Na ₂ CO ₃	1 小瓶	25 mL 量筒	1 個
二次水(DD water)	1 小瓶	10 mL 量筒	1 個
蒸餾水 (洗滌瓶)	1 瓶	塑膠滴管	30 支
各已知金屬溶液	9 小瓶	20 mL 閃爍瓶	4 個
各未知金屬溶液	6 小瓶	25 mL 塑膠針筒	1 支
其中編號F為含有2個未知金屬離子混合溶液		1 mL 塑膠針筒	3 支
*F 表示高濃度溶液	1 小瓶	2 mL 微量離心瓶	3 個
100 mL 燒杯	1 個	白色塑膠刮勺	1 支
250 mL 燒杯	1 個	A4 紙	1 張
玻璃試管	25 個	漏斗	1 個
試管架	1 個		

二、公用器材:

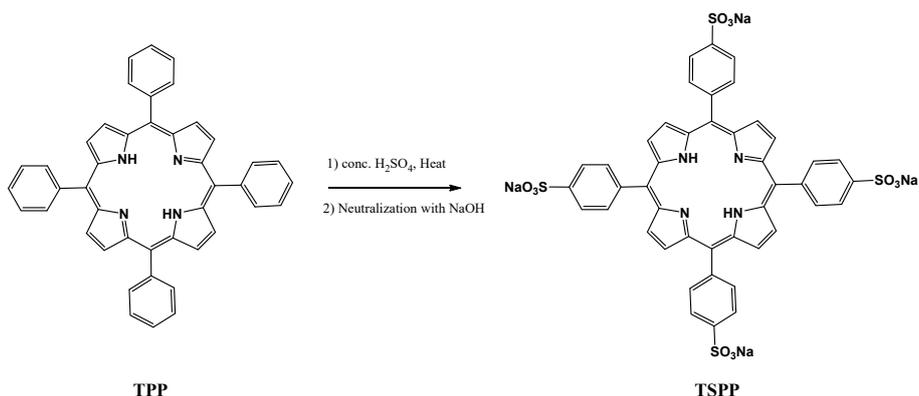
衛生紙	拋棄式手套	抹布	塑膠滴管	白色塑膠刮勺	2 mL 微量離心瓶
-----	-------	----	------	--------	------------

貳、原理及目的

重金屬檢測在環境保護的議題中一直都是非常重要的課題，重金屬污染對地球上所有的生物和環境都會造成非常嚴重的傷害，有時候的傷害是不可逆轉的，其中最著名的例子是水銀(俗稱汞)污染事件，是在日本所發生的水銀污染造成的神經系統疾病-水俣病。因此各種對於重金屬離子的檢測方式就因應而生，最常見的檢測方式是利用原子吸收光譜對於重金屬離子進行定量及定性的分析。除此之外，也會利用不同的測量方式針對不同的金屬離子，例如利用滴定法測定水銀離子，或是利用有機化學感應分子來捕捉特定的重金屬離子，此類的有機化學感應分子在捕捉重金屬離子後都具有螢光的改變，亦捕捉重金屬離子前有螢光而捕捉後無螢光，或反之。



圖一、(A) 紫質 (porphyrin); (B) Heme; (C) Chlorophyll c2。

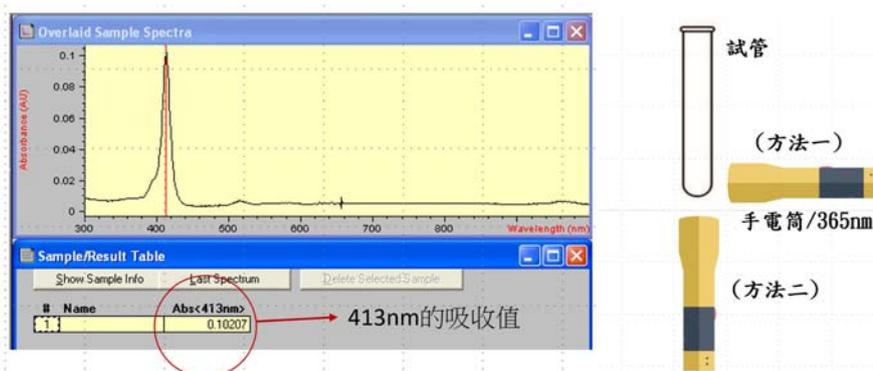


圖二、TPP 磺酸化修飾的反應條件及反應結果。

口卜口林 (porphyrin) 又稱紫質，其英文名稱則是源自於希臘語單詞，意為紫色，因此也稱之為紫質。紫質是一個屬於具有芳香性的大分子環化合物，其在可見光區有很強的吸收光譜(如圖三所示)並且照射 UVA 範圍的紫外光(約 365 nm)光源也會發出紅色的螢光。而紫質在生物體中也扮演相當重要的角色，存在於自然界中的血基質(heme)及葉綠素(Chlorophyll c2)等酵素的反應活性中心(如圖一所示)，由其結構可知，紫質具有與金屬離子鍵結形成金屬錯合物的能力，進而形成具有反應活性的催化中心。另外，由於紫質的光物理特性，也將其運用在光敏太陽能電池(DSSC)的應用中。本實驗是利用上述紫質的光物理特性及與金屬離子鍵結的能力，來檢測重金屬離子。再者，為了能夠檢測水溶液中微量的重金屬離子，可將人工合成的 TPP (tetraphenylporphyrin)使其苯基磺酸化後成為具水溶性的紫質化合物(如圖二所示)，大大的改進其它有機化學感應分子大多只能用於有機溶劑的缺點，進而能對溶於水中微量的重金屬離子進行檢測，並可搭配其他檢驗方式分析出金屬離子的種類。

比爾定律，又稱作比爾-朗伯定律(Beer-Lambert law)，主要是探討當光穿透樣品溶液時，光的吸收度(A)與吸收係數(ϵ)，光徑長(C, 單位 cm)，樣品濃度(B, 單位 M, 體積莫爾濃度)三者均呈正比即 $A = \epsilon B C$ 由光譜圖三(左)可知其 TSPP 試劑的吸收值在 413 nm 處為 0.102，可帶入比爾定律後推算出該樣品的實際濃度。

白光及 365 nm 手電筒的使用方法(一)及方法(二)請參考圖三(右)所示。



圖三 TSPP 的吸收光譜(左圖)及白光及 365 nm 手電筒的使用方法(右圖)。

※本實驗為簡化之方法，僅配合 100 分鐘化學競試之用，並非標準檢驗方法！得分重點在於實驗操作的仔細度及思考判定

參、實驗步驟

*請詳細閱讀**實驗步驟**和**問題**後再開始作答

*桌上的 TSPP 試劑和已知/未知金屬離子溶液和 NaOH/HCl/Na₂CO₃ 溶液**用完即不可再取**，請注意使用的量

*塑膠滴管，白色塑膠刮勺，2 mL 微量離心瓶不足可至前台領取

1. 將所準備的 TSPP (分子量:1023)置於 100 毫升(mL)的定量瓶中，加入 2mM pH=7.5 的 HEPES 緩衝溶液至 100 毫升(mL)刻度，注意：此 TSPP 為易潮解化合物，開封後請馬上使用，亦可利用手邊工具協助。(見問題 1, 10 分)
2. 將步驟 1 配好的 TSPP 試劑稀釋至約 0.005 mM，再將此稀釋後的 TSPP 試劑溶液取約 2 毫升溶液置於 2 毫升的微量離心瓶中並且於蓋上用油性奇異筆寫上選手號碼，完成後上述動作後請舉手示意要供檢測其 TSPP 試劑的吸收值。(注意:請於考試開始後至考試 80 分鐘內提供樣品，逾時不採計)(見問題 2&3, 20 分)
3. 分別將步驟 1 配好的 TSPP 試劑溶液分別滴入 10 滴於玻璃試管中，再將不同已知重金屬離子溶液分別滴入 10 滴溶液於玻璃試管中，等待約 3~5 分鐘後，觀察其白光下及 365nm 光下各溶液顏色變化。(見問題 4&5&6, 20 分)
4. 判斷未知重金屬離子，重複步驟 3 但其重金屬離子溶液的部分改為未知重金屬離子溶液 A, B, C, D, E, F。(見問題 7&8 30 分)

肆、問題

1. 檢驗試劑 TSPP/ HEPES (pH=7.5, 2 mM)溶液濃度計算。(10 分)

答:

$[(98\% \times 10.6 \text{ mg}) / 1023 \text{ g/mol}] / 100 \text{ mL} = 0.1 \text{ mM}$ (TSPP 的重量依照分配給每組的重量為主)

2. 請利用手邊現有工具將步驟 1 配好的 TSPP 試劑再稀釋成約 0.005 mM，詳述其步驟為何？取至少 2 毫升配製完成的溶液置於 2 毫升的微量離心瓶且再蓋上用油性奇異筆寫上號碼衣編號，供檢測其 TSPP 試劑的吸收值。(注意:請於考試開始後至考試 80 分鐘內提供樣品，逾時不採計)(10 分)

答：

步驟	內容
步驟一	用塑膠針筒取 0.5 mL 的 0.1 mM TSPP 置於 10 mL 的定量瓶後，再加入 HEPES 至 10 mL 可得 0.005 mM
	(使用一次 10mL 定量瓶者 10 分,二次者 7 分，其餘 3 分，或用量筒取代亦可斟酌給分)

3. 依據所獲得的吸收光譜中的吸收值，利用比爾定律(beer's law)計算所配製的實際濃度為何？並計算出與理論濃度的誤差% (TSPP 的吸光係數: 345000 及光路徑:1 公分) (10 分)

答：

吸收值約 1.5, $A = \epsilon BC$ (誤差 10%內: 10 分; 10%~20%: 5 分; 大於 20%: 2 分)

依照所獲得光譜在 413nm 的吸收值，帶入公式求出實際濃度，並同時計算與理論值的誤差。再依誤差範圍給予分數。

4. 開始進行實驗時其 TSPP 試劑未與重金屬離子溶液反應前的實驗稱為? (5 分)

答：

空白實驗/對照組/比對組。

5. 請描述如何配製問題 4 的 TSPP 試劑? (5 分)

答：

加入 10 滴的 TSPP 試劑後再加入 DD water 或 HEPES 10 滴使溶液體積與其它體積相同且 TSPP 濃度也相同。

6. 將實驗步驟 1 所配置的 TSPP 試劑加入已知重金屬離子溶液後，等待約 5 分鐘後觀察在白光下及 365 nm 下顏色變化並依序記錄觀察結果(10 分)

答：

已知金屬離子	白光下	365nm
TSPP 試劑	淡紅	紅色 (1)
Cu^{2+}	淡粉紅	無 (1)
Fe^{2+}	淡黃橘	紅色 (1)
Ni^{2+}	淡紅	紅色 (1)
Mg^{2+}	淡紅	紅色 (1)
Ca^{2+}	淡紅	紅色 (1)
Na^+	淡紅	紅色 (1)
K^+	淡紅	紅色 (1)
Hg^{2+}	綠色	無 (1)
Zn^{2+}	淡粉紫	紅色 (1)

7. A 和 B 和 C 和 D 和 E 和 F 六個未知金屬離子液體與 TSPP 試劑混合後，等待約 5 分鐘後觀察其白光下及 365 nm 下各溶液顏色並請初步推測 A 和 B 和 C 和 D 和 E 各為何金屬離子以及 F 中至少含有哪個一種金屬離子? (10 分)

答：

未知金屬離子	白光下	365nm	推測
A Hg	綠	無	Hg (2)
B Cu	淡粉紅	無	Cu (2)
C Zn	淡粉紫	紅色	Zn (2)

D Ca	淡紅	紅色	(1) Na,K,Ca,Mg,Ni
E Na	淡紅	紅色	(1) Na,K,Ca,Mg,Ni
F mix Cu+K	淡粉紅	紅色	(2) Na,K,Ca,Mg,Ni

8. 如果無法由上述方法得知 A 或 B 或 C 或 D 或 E 或 F 之未知金屬離子為何時，還可以如何利用手邊現有的那些工具和試劑進行進一步的檢測並區分剩下未知金屬離子為何？(未填寫方法而得推測其金屬離子，不予計分)(20 分)

答：

未知金屬離子	或方法一	或方法二	推測
A Hg	UV		
B Cu	UV		
C Zn	UV		
D Ca	OH x	CO ₃ ppt	Ca/Mg 5
E Na	OH x	CO ₃ x	Na/K 5
F mix Cu+K	OH ppt-blue	CO ₃ ppt-blue	Cu 10

9. 為何需要使用緩衝溶液?(10 分)

答：

避免金屬離子在水中產生氫離子(H⁺)干擾檢測 (形成 TSPPH 阻撓金屬鍵結)

10. 解釋 TSPP 試劑如何溶於水中?(10 分)

答：

磺酸根為(親水端)(5 分)會與水形成氫鍵(5 分)而使 TSPP 溶解

實驗操作(二)

題目：羰醛縮合反應 (Aldol condensation) 的定性分析

注意事項：

1. 進入實驗競賽場地，請穿著實驗衣及配戴個人防護用具，並於右上角填寫編號。請所有同學在操作實驗時，必須全程穿著實驗衣、戴實驗用橡膠手套、活性碳口罩及護目鏡，未遵守者一律被扣實驗分數 20 分。
2. 請檢查桌上藥品及器材是否齊全，若不齊全，請舉手請監試人員補齊；若已齊全，請坐好，靜待監試人員宣佈實驗開始。
3. 所有的反應試樣、標準品、藥品以及實驗器材，請謹慎使用，若非共用型之實驗藥品用完或不慎損壞實驗器材，將不另外補充。
4. UV 燈為公用器材，每人限用最多六次，每次使用時間不可超出 30 秒。

壹、說明

有機化學反應的操作是化學家養成過程中非常重要的一門課程，本實驗藉由簡易化學實驗讓學生個人能獨立操作化學反應，並利用薄層層析法來判斷反應的過程及結果。

貳、實驗器材

1. **自備實驗器材：**加熱磁石攪拌器(附磁石.橄欖型 10x6 mm)、實驗室用天秤 (精密到 0.01 g)、非程式型計算器、計時器(精密到秒單位)、**2B** 鉛筆、作答用原子筆 (藍或黑)、鐵製或不銹鋼製直尺(15 cm)、油性奇異筆-黑(細)
2. **共用藥品及器材：**丙酮、攪拌子取出棒、UV 燈、衛生紙(供洗毛細管用)、乳膠手套、廢液桶、黏貼 TLC 片用膠帶
3. **個人使用器材：**

編號	名稱	數量	編號	名稱	數量
1	三叉夾 (大)	1	14	70 mm 濾紙	2
2	三叉夾 (小)	1	15	250 mL 側管錐形瓶	1
3	菱形固定器	2	16	紅色橡膠布氏漏斗塞	1
4	鐵架	1	17	水流抽氣器套組	1
5	10 mL 茄形瓶	1	18	刮勺	2
6	1.5 mL 塑膠離心管	2	19	玻璃滴管	8
7	TLC 片 (1.5 × 5 cm)	5	20	玻璃滴管乳膠球	2
8	TLC 片 (3 × 5 cm)	2	21	3 mL 塑膠滴管	3
9	毛細管	3	22	10 mL 玻璃量筒	1
10	毛細管置放瓶	1	23	50 mL 玻璃燒杯	2
11	展開槽	1	24	稱量紙	2
12	不鏽鋼鑷子	1	25	試管架	1
13	布氏漏斗	1	26	試管	11

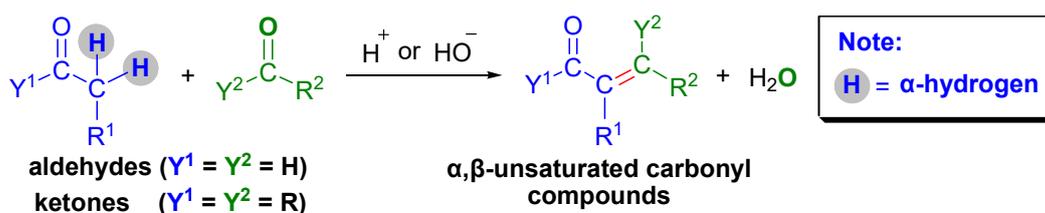
參、藥品

編號	品名	數量	備註
1	液體試樣 A (反應加料用)	1 瓶	1.5 mL 塑膠離心管裝
2	液體試樣 B (反應加料用)	1 瓶	1.5 mL 塑膠離心管裝
3	液體試樣 A 標準品 (點 TLC 片用)	1 瓶	1.5 mL 塑膠離心管裝

4	液體試樣 B 標準品 (點 TLC 片用)	1 瓶	1.5 mL 塑膠離心管裝
5	1.5 mL 氫氧化鈉水溶液	1 瓶	2.0 mL 塑膠離心管裝
6	3.0 mL 乙醇	1 瓶	20 mL 玻璃閃爍瓶裝
7	8.0 mL 乙酸乙酯	1 瓶	20 mL 玻璃閃爍瓶裝
8	6.0 mL 正己烷	1 瓶	20 mL 玻璃閃爍瓶裝
9	10 mL 蒸餾水	1 瓶	20 mL 玻璃閃爍瓶裝
10	樣品 C	1 瓶	1.5 mL 塑膠離心管裝
11	樣品 D	1 瓶	1.5 mL 塑膠離心管裝
12	樣品 E	1 瓶	1.5 mL 塑膠離心管裝
13	樣品 F	1 瓶	1.5 mL 塑膠離心管裝

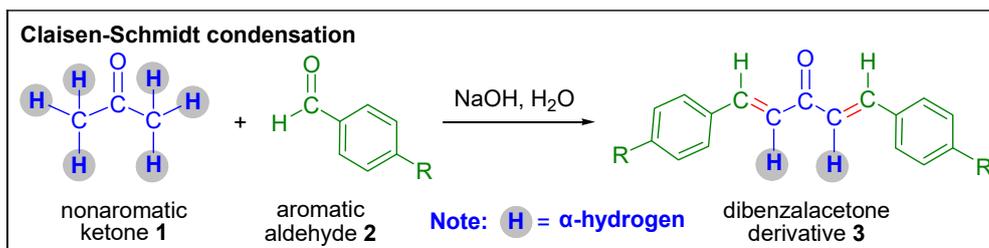
肆、實驗原理一

羧醛縮合反應 (aldol condensation) 是有機化學中合成製備 α,β -未飽和的羰基化合物 (α,β -unsaturated carbonyl compounds) 的重要方法之一，其反應式如下圖一所示，利用具有 α -氫原子 (α -hydrogen) 的醛類或酮類化合物 (aldehydes or ketones) 在酸或鹼的條件下，可與另一分子的醛類或酮類化合物經由羧醛加成反應 (aldol addition reaction) 產生 β -羧醛類或酮類化合物 (β -hydroxy aldehydes or ketones)，再經由脫水生成 α,β -未飽和的羧醛類或酮類化合物 (α,β -unsaturated aldehydes or ketones)。



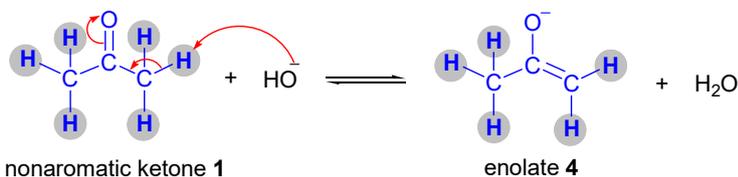
圖一 羧醛縮合反應 (註: R = 烷基、苯基或其它有機官能基)

克萊森-施密特縮合反應 (Claisen-Schmidt condensation) 屬於羧醛縮合反應 (aldol condensation) 的一種，是目前實驗室中常用來製備二亞苄基丙酮衍生物 (dibenzalacetone derivative) 的重要方法，其反應的機制如下圖二所示，主要利用非芳香性酮類化合物 1 (nonaromatic ketone 1) 與芳香性醛類化合物 2 (aromatic aldehyde 2) 於鹼性條件下進行縮合，由於非芳香性酮類化合物 1 其 α -氫原子具有弱酸性的特質，在鹼性條件下可形成具有親核性 (nucleophilic) 的烯醇負離子 4 (enolate 4)，再與另一芳香性醛類分子 2 發生親核加成反應 (nucleophilic addition reaction) 形成負離子中間體 5 (anionic intermediate 5)，此負離子經由質子化 (protonation) 後，產生 β -羧基酮化合物 6 (β -hydroxy ketone 6)；緊接著，由於 β -羧基酮化合物 6 的 α -氫原子仍具有弱酸性，因此於相同的鹼性條件下仍可進一步生成烯醇負離子 7 (enolate 7)，再經由分子內的消去反應 (elimination reaction) 脫去羧基官能團 ($-\text{OH}$, hydroxy group)，形成具有更加穩定共軛雙鍵 (conjugated double bond) 結構的 α,β -未飽和酮類化合物 8 (α,β -unsaturated ketone 8)，此產物由於其左端的甲基仍具有 α -氫原子，因此，在以芳香性醛類化合物 2 為過量試劑 (excess reagent) 的條件下，可再經由上述相同的反應過程 (Steps 1-5)，進行第二次的縮合反應得到二亞苄基丙酮衍生物 3 (dibenzalacetone derivative 3)。

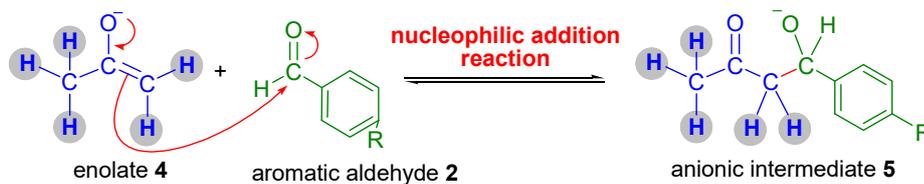


Mechanism for Claisen-Schmidt condensation

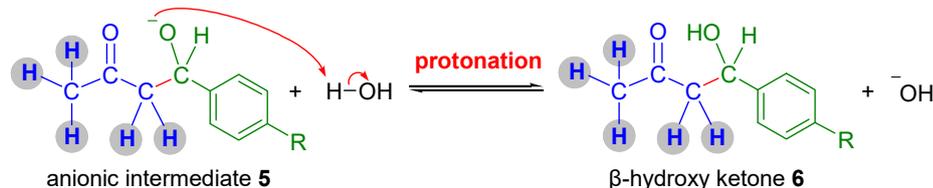
Step 1 :



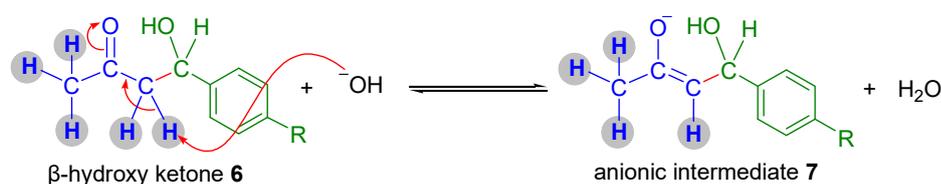
Step 2 :



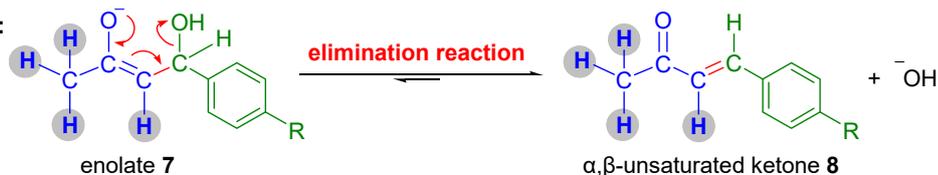
Step 3 :



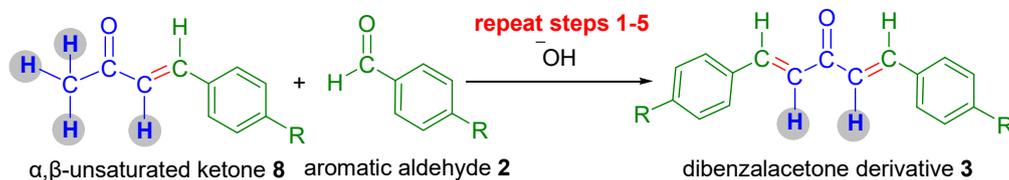
Step 4 :



Step 5 :



Step 6 : chain elongation by repeating steps 1-5



圖二 克萊森-施密特 縮合反應的機制

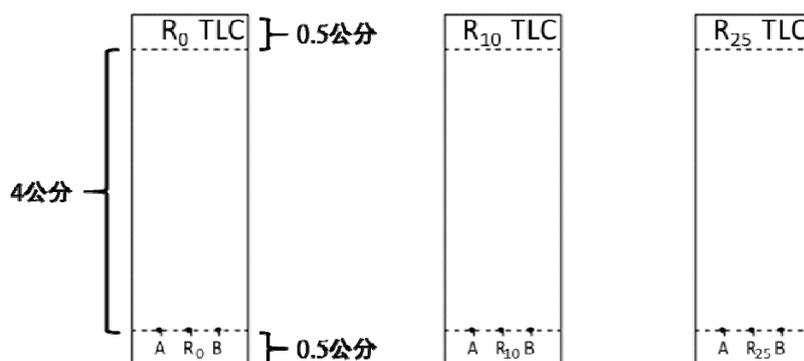
伍、實驗原理二

薄層層析法 (thin-layer chromatography, 以下皆簡稱為 TLC) 是一種分離混合物的方法, 一般除了用來做混合物之成分的初步定性鑑定之外, 還可用於化學反應進行時, 觀測反應物的消耗以及反應中間體和產物的生成狀態, 是目前一般有機實驗室進行新藥開發時不可或缺的重要工具。如本試卷圖三所示, 其操作原理主要是將吸附劑 - 矽膠 (silica gel) 均勻塗佈在鋁片或玻璃板上形成層析固定相的薄層, 再將欲分析之試樣溶液以毛細管點附在此薄層靜相的點樣線 (spotting line) 上, 接著以溶劑液體展開劑 (developing solvent) 作為流動相, 將點樣線端朝下放入盛有少量展開劑的展開槽中 (注意: 展開劑液面不可超過點樣線), 展開劑透過毛細現象由下往上牽引不同的化合物移動, 利用分析物與固定相的吸附力和流動相的親和力之差異可造成不同化合物的移動速率不同的原理, 進而將各種化合物在 TLC 片上分離, 此時如果化合物是有顏色的, 即可用肉眼分辨之; 若化合物是無色的, 但具有共軛結構, 則可以在本實驗欲使用的波長 254 nm 紫外光 (Ultraviolet, 以下簡稱 UV 光) 下, 利用具有共軛結構的化合物會吸收 UV 光的特性, 使得這些化合物在 TLC 片上無法出現螢光, 因此可產生可視化的觀測訊號 (通常為較暗灰色的點)。由於本次實驗所使用的 TLC 片之固定相為矽膠 (silica gel), 屬於高極性的吸附劑, 因此當使用中低極性的有機溶劑 (例如, 比例為 5:1 的正己烷與乙酸乙酯混合溶劑) 為流動相之展開劑時, 高極性的化合物與固定相之間的作用力較強, 但與流動相的親和力較弱, 不容易被流動相牽引而停滯在 TLC 片較下方的位置; 反之, 低極性的化合物與固定相之間的作用力較弱, 但與流動相的親和力較強, 容易被流動相帶到 TLC 片較上方的位置。所以不同極性的化合物通常會移動上升到 TLC 片上不同的高度位置, 而此移動距離稱為比移值或延遲因子 (retention factor value, 以下皆簡稱為 Rf 值)。Rf 值定義為化合物自點樣線移動到最後停留位置的距離 (註: 計算 Rf 值時, 取化合物停留位置的訊號之中心為基準點, 如圖三右上圖所示) 與展開劑移動至溶劑前沿線的距離之比值。Rf 值為該化合物於此展開劑的特性值, 可用於一般化合物的定性鑑定之參考。另外, 如果欲分析樣品為混合物時, 分析物的 Rf 值也可以通過改變流動相的溶劑組成或比例來進行調整, 以獲得最佳分離效果。

陸、實驗步驟

操作一、縮合反應的設置 (註: 本實驗無須加熱, 所以不使用電磁攪拌器之加熱功能)

1. 請先將本反應欲使用之三片 TLC 片分別於溶劑前沿線上方 0.5 公分空白處, 用鉛筆分別標記為 R₀ TLC、R₁₀ TLC 以及 R₂₅ TLC。緊接著, 在薄層層析片 (簡稱 TLC 片) 下方 0.5 公分的點樣線上, 以鉛筆標記等分的三個點樣處, 分別標示為 A、R 以及 B。



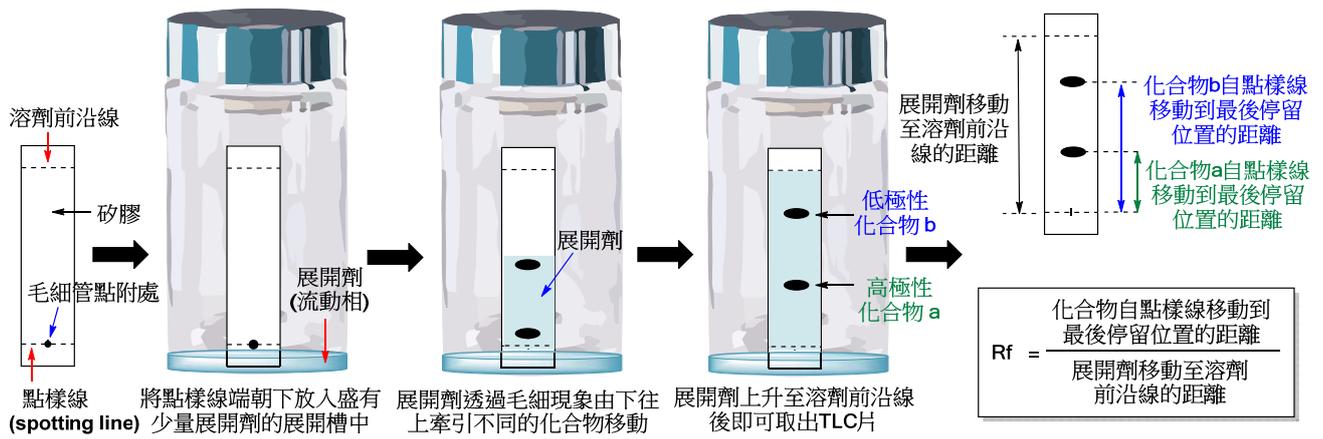
- 分別吸取 2.5 mL 之正己烷與 0.5 mL 之乙酸乙酯於 10 mL 量筒中，以配置比例為 5:1 之正己烷與乙酸乙酯的混合展開劑，並且吸取合適的展開液量（再次提醒：展開劑液面不要超過點樣線）加入展開槽後，迅速蓋上旋緊展開槽的蓋子，以免混合展開劑溶液因揮發而造成比例產生變化。
- 將已加入磁石之 10 mL 茄型反應瓶以三叉夾固定於鐵架上，如下本試卷第 9 頁中圖四所示，再將其置於加熱及攪拌功能皆為關閉狀態的磁石攪拌器上，並與加熱面板保持適當距離後，先加入 1.4 mL 的 3M 氫氧化鈉 (NaOH) 水溶液，再依序加入液體試樣 A 和 B，緊接著試樣 A 與 B 的空瓶均需各以 1 mL 乙醇潤洗，並將潤洗液加入 10 mL 茄型反應瓶內。
- 加料完成後，於磁石攪拌器其加熱及攪拌功能皆為關閉的狀態下，進行第一次 (R_0 TLC) 的薄層層析（註：薄層層析操作步驟參考下方操作二），點樣完成後，即可將 R_0 TLC 放入裝有比例為 5:1 之正己烷與乙酸乙酯的混合展開液之展開槽中，進行第一次的薄層層析，同時開啟磁石攪拌器的攪拌功能，並將磁石調整到合適的轉速（勿造成噴濺），分別再於攪拌 10 分鐘及 25 分鐘後，進行第二次 (R_{10} TLC) 及第三次 (R_{25} TLC) 的薄層層析，觀測反應物的消耗以及反應中間體和產物的生成狀態（注意： R_{10} TLC & R_{25} TLC 所取得的分析物之訊號高度可能會因為展開劑的揮發，而使得兩 TLC 片上的分析物訊號高度有所差異，因此建議進行第三次的薄層層析前，可以將舊有展開槽內的展開劑倒到廢液桶後，再加入重新配置比例為 5:1 之正己烷與乙酸乙酯的混合展開劑）。
- 完成上述操作後，舉手向助教拿取攪拌子取出棒（每人限用 30 秒），將磁石從反應瓶中取出後，可先將磁石放置於秤量紙上，緊接著將反應瓶中的產物進行抽氣過濾（裝置如本試卷第 9 頁中圖五所示），其操作步驟如下：(1) 將側管錐形瓶以大三叉夾固定於鐵架上，放上套有紅色漏斗塞的布式漏斗後，將大小適中的濾紙放進布氏漏斗中，以少量蒸餾水將濾紙沾濕，使其能貼緊於濾孔上；(2) 打開裝有水流抽氣裝置之水龍頭（請小心調整至合適流速，勿造成噴濺），再將茄形反應瓶內的產物倒入布式漏斗中，瓶內殘留物可使用少量蒸餾水（建議用量：少於 3 mL）淋洗，再倒於布式漏斗中，注意淋洗勿過量以免造成產物流失；(3) 抽濾至產物無溶劑或水殘留（肉眼判斷，建議抽濾時間為 2~3 分鐘）；(4) 將水龍頭關閉後，先將側管錐形瓶上之塑膠管拆下，再取出布式漏斗，刮取濾紙上所得之固體產物並稱重（舉手請助教確認所獲得之產物，並且將重量記錄於問題與討論中的第四題後方，即可將產物置於 50 mL 玻璃燒杯中存放）。

操作二、薄層層析的操作步驟：

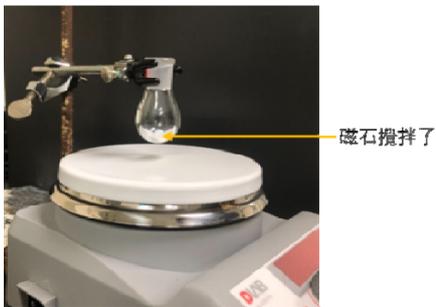
1. **點樣：**分別用毛細管點取試樣 A 的標準品、R 以及試樣 B 的標準品，每個位置建議重複點兩下即可，點樣時，請勿點太大點，以免化合物訊號過分擴散造成誤判。(註：R₀ 取樣為剛加料完成時之茄形瓶內的上層澄清液；R₁₀ 以及 R₂₅ 取樣分別代表為開啟攪拌功能後“十分鐘”與“二十五分鐘”後之茄形反應瓶內的上層液)
2. **毛細管清洗：**由於毛細管必須重複使用，因此若毛細管內仍有未點完之樣品液，其清洗操作步驟如本試卷中圖六所示，首先需以衛生紙將其吸附至管內無樣品液殘留(圖六 A)，再將毛細管放回裝有丙酮的小瓶子內吸附丙酮後(圖六 B)，接著將毛細管內之丙酮以衛生紙吸附(圖六 C)，重複圖六 B 和圖六 C 的動作 2~3 次，即可將毛細管內的樣品殘留液清洗乾淨，以利重複使用。
3. **跑片 (TLC 片展開)：**用鑷子將 TLC 片(點樣線端朝下)放入已經加入混合展開液的展開槽內後，迅速蓋上旋緊展開槽的蓋子，保持氣密，讓展開液以毛細現象爬升(如本試卷圖七所示)。注意 TLC 片放入後應保持展開槽平穩，並使 TLC 片斜立於槽中，頂端倚靠槽壁。
4. **訊號可視化 (顯像)：**當展開劑上升到 TLC 片頂端的溶劑前沿線時，立即以鑷子取出 TLC 片，且須迅速蓋上旋緊展開槽的蓋子(避免展開劑揮發)，等待 TLC 片表面的展開液揮發後(約 15 秒)，將 TLC 片置於 UV 燈下以短波長(254 nm)照射顯像，並且如本試卷圖八所示，用鉛筆畫記所觀察到的結果。最後請將用於觀測紀錄實驗反應過程的 R₀ TLC、R₁₀ TLC 以及 R₂₅ TLC 片黏貼於問題與討論的第一題指定表格中。

PERIODIC TABLE OF THE ELEMENTS

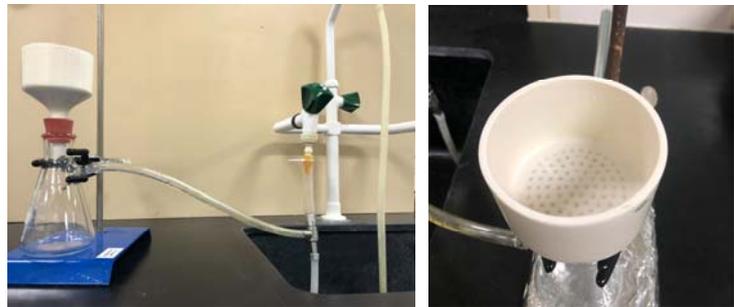
1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.88	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57 La 138.9	72 Hf 178.5	73 Ta 181.0	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra 226.0	89 Ac 227.0	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (263)	107 Bh (262)	108 Hs (265)	109 Mt (266)	110 (269)	111 (272)	112 (277)	114 (289)					



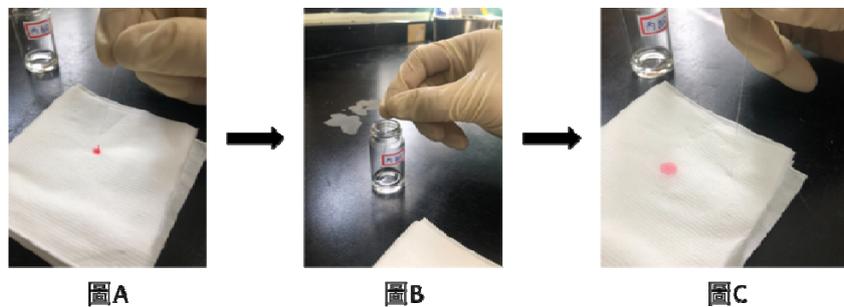
圖三 薄層層析法示意圖與 Rf 值之定義



圖四 反應裝置的架設



圖五 水流抽氣過濾裝置的架設



圖六 毛細管清洗流程圖



圖七 TLC 片展開

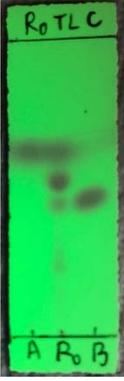
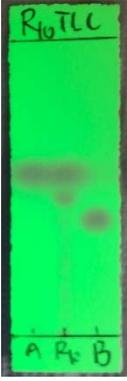
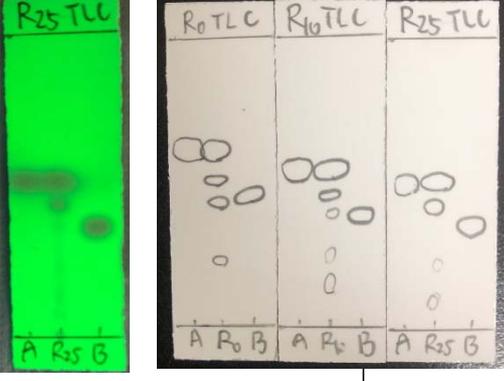
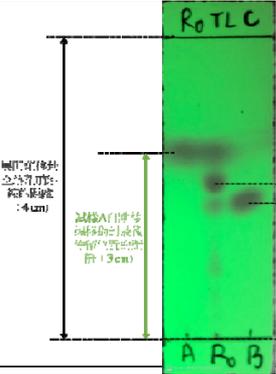


圖八 利用 UV 燈進行訊號可視化之操作

柒、問題與討論

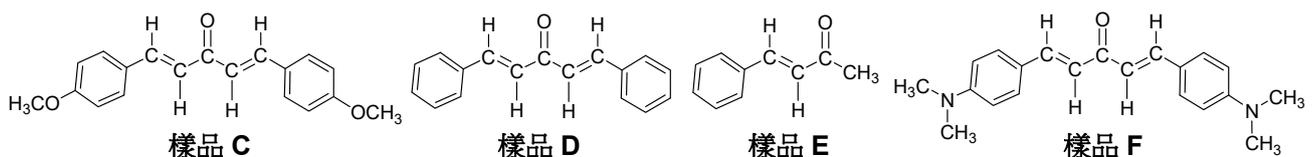
一、請將用於觀測實驗反應過程的 R_0 、 R_{10} 和 R_{25} 之 TLC 片黏貼於下方指定表格中，(15 分)
再根據 R_0 TLC 片上的訊號分別計算液體試樣 A 與 B 以及最終產物之 R_f 值。(15 分)

答：

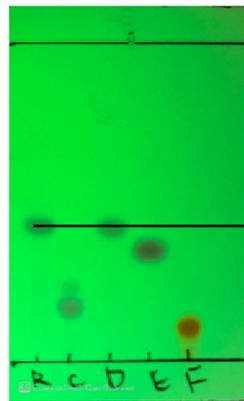
R_0 TLC	R_{10} TLC	R_{25} TLC
		
計算試樣 A 的 R_f 值	計算試樣 B 的 R_f 值	計算產物的 R_f 值
 <p>圖中實驗時 溶劑前緣位置 距離：4 cm</p> <p>試樣 A 自點樣線 移動到最後停留 位置距離：3 cm</p> <p>試樣 B 自點樣線 移動到最後停留 位置距離：2.3 cm</p> <p>產物自點樣線 移動到最後停留 位置距離：2.6 cm</p>		<p>根據公式：</p> $R_f = \frac{\text{化合物自點樣線移動到最後停留位置的距離}}{\text{展開劑移動至溶劑前沿的距離}}$ <p>試樣 A 的 R_f 值 = $3/4 = 0.75$ 試樣 B 的 R_f 值 = $2.3/4 = 0.575$ 產物的 R_f 值 = $2.6/4 = 0.65$</p>

二、已知本次實驗所提供之樣品 C-F 其化學結構式如下圖所示，請根據本題卷所提供之實驗原理和器材，並請附上實驗證據說明你如何判斷樣品 C-F 哪一個是今天實驗題目的最終產物？(產物判斷正確得 10 分；實驗證據及說明 20 分) 提示 1：請勿單純使用樣品顏色作為產物判斷之基準；提示 2：樣品 C-F 皆為乙酸乙酯可溶性，其樣品瓶上皆有標示乙酸乙酯建議加入量之指示線。

樣品 C-F 之化學結構式：



答：



因樣品 D 與產物自點樣線移動到最後停留位置的距離相同，
可得知樣品 D 為今天實驗題目的最終產物

展開劑比例為 5:1 之正己烷與乙酸乙酯

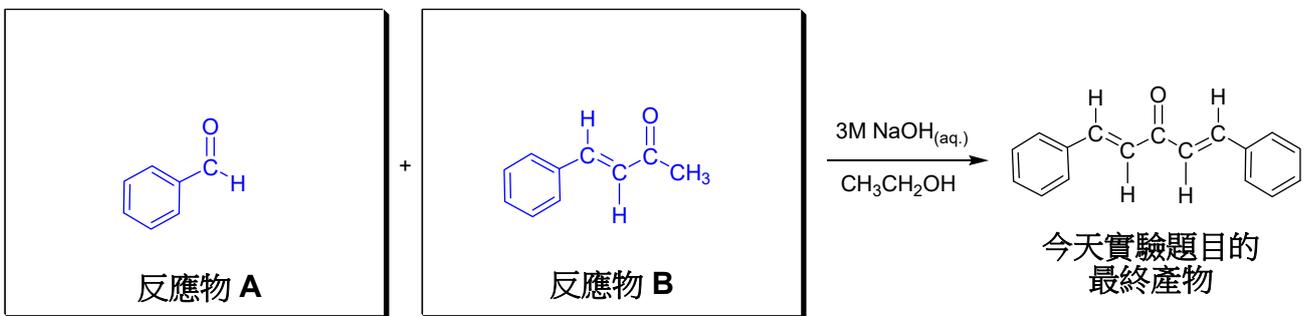
三、請利用 R_0 、 R_{10} 和 R_{25} 之 TLC 片，指出及說明液體試樣 A 和 B 何者為限量試劑？(10 分)

答：

由 $R_0 \rightarrow R_{25}$ TLCs 片上的液體試樣 A 和 B 之可觀測訊號即可發現，液體試樣 B 的訊號從反應的初始 (R_0 TLC) 為明顯可觀測，逐漸轉為微淡 (R_{10} TLC)，最後消失或仍然呈現微淡訊號 (R_{25} TLC) 的結果可以得知液體試樣 B 為此次縮合反應的限量試劑。

四、承上題，已知液體試樣 A 和 B 皆具有吸收 UV 光的特性，而且液體試樣 A 的分子量小於液體試樣 B，請利用上述之 TLC 片所提供之線索，推測用於製備今天實驗題目的最終產物之液體試樣 A 和 B 其化學結構式。(10 分)

答：

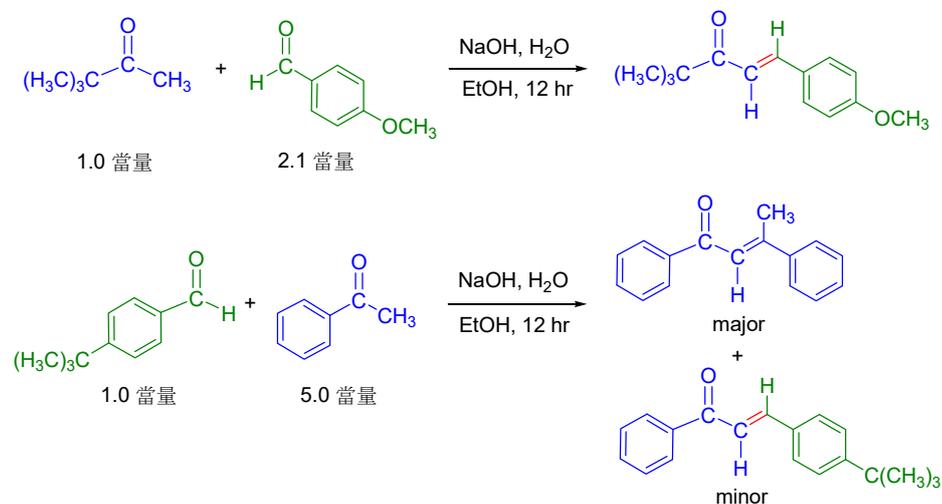


請於下方空白處記錄今天實驗所獲得的最終產物之重量，並且根據試題卷所附之元素週期表來計算最終產物的產率。(已知本次實驗所使用的限量試劑為 100 毫克)

$$\text{產率} = \frac{\frac{\text{產物重量 (g)}}{234.1}}{\frac{0.1\text{g}}{146.07}} \times 100\% = \underline{\quad} \%$$

五、請根據實驗原理推測下方兩個反應式所獲得之最終產物，如有兩種產物同時生成時，請標示何者為主要產物以及何者為次要產物? (10 分)

答：



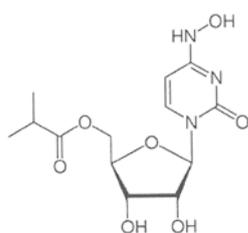
六、若兩個化合物於薄層層析時之 **R_f** 值很相近時，如何進行確認或使其分離? (10 分)

答：

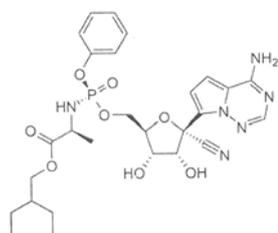
分析物的 **R_f** 值可以通過改變流動相的溶劑組成或比例來進行調整，以獲得最佳分離效果。

口試

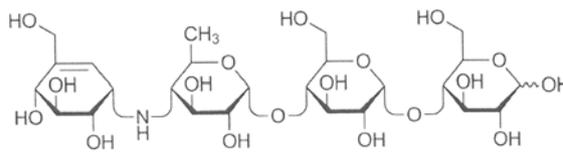
- 今年諾貝爾化學獎得主為麥克米倫和李斯特在不對稱有機催化上的貢獻，除了這種新型態的催化方式，其它另外兩種催化方式分別為哪種？請簡述之。
- (A)一氧化氮分子、(B)一氧化氮陽離子(亞硝離子)、(C)一氧化氮陰離子哪個是順磁性的分子，為何？
- 利用混成軌域理論說明乙烷、乙烯及乙炔分子內的共價鍵結情形。
- 比較乙烷、乙烯及乙炔的鍵角($\angle\text{HCC}$)、碳碳鍵長及鍵能大小次序並說明原因。
- 請問莫奈拉韋與瑞德西韋在化學結構上有何相似之處，讓它們都可以抑制新冠病毒？
- 請問水，極性有機溶劑，非極性有機溶劑，上述三者莫奈拉韋與瑞德西韋在哪個溶劑的溶解度最高？為何？
- 莫奈拉韋可能可以經由一個你們學過的反應來合成，請問是什麼反應？
- 請問 Acarbose 化學結構是屬於哪一類分子？



莫奈拉韋



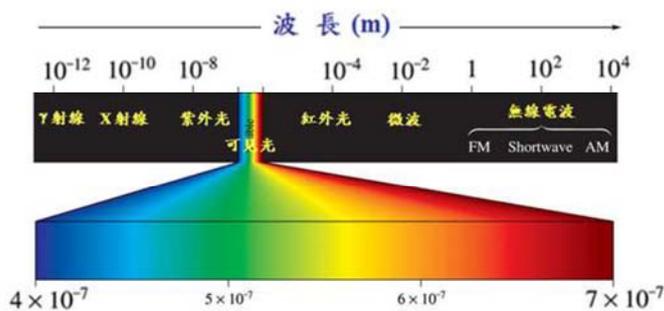
瑞德西韋



Acarbose

- 請解釋為什麼水 (H_2O , 100°C) 的沸點大於甲醇 (CH_3OH , 65°C)？
- 請解釋為什麼氫氟酸 (HF , 20°C) 的沸點大於氨 (NH_3 , -33°C)？
- 請問 C-F 鍵和 C-I 鍵哪一個鍵能最強？請解釋。
- 請由小至大排列乙胺 (ethylamine) 和乙醇 (ethanol) 以及和 乙硫醇三種化合物的酸度系數？請解釋。
- 請由小至大排列乙烷 (ethane) 和乙烯 (ethylene) 以及和 乙炔 (acetylene or ethyne) 三種化合物的酸度系數？請解釋。
- 液液萃取。
- 超臨界流體萃取。
- 大生物分子萃取。
- 傳統日光燈管與 LED 燈管的發光原理？
- 在外太空無重力下一滴水靜止狀態時最穩定的形狀為何？何謂氫鍵？何謂表面張力？
- 鋁原子可以形成幾價陽離子？鋁陽離子與零價鋁原子的尺寸比例？原因？
- 白色透過三稜鏡所產生之光譜與焰色試驗所得知光譜有何不同？汞的明線光譜(發射)與暗線光譜(吸收)是哪一種光譜？
- 光的波動性分為幾種？
- 煙火的光是如何形成的？
- (1)描述變色鏡片為何遇光會變色？
- (2)當受照光時，氯化銀會轉變成銀原子與氯原子(反應熱為 310 kJ/mol)。若所需能量皆由光子提供，則光子最大波長(nm)為多少？

- 紅外光、紫外可見光、X 射線、微波，這些光何者的頻率最大?
- 分子的電子躍遷，振動，轉動能階對應的頻率範圍分別為哪些光?
- 氫原子軌域與多原子軌域有何不同?
- 電子填入軌域時有哪些原則? 試以入住宿舍時選床位(假設皆為雙層單人床鋪)來描述這些規則。
- 氫原子光譜的來曼系列中，最長譜線的波長為 121.5nm，則最短譜線之波長為多少?
- 在某一溫度下，若反應 $2A \rightleftharpoons B$ 之平衡常數是 K. 則反應 $B \rightarrow 1/2 A$ 之平衡常數是多少?
- 如何由反應物濃度變化與時間變化來判斷一級反應與二級反應?
- 如何由半生期與濃度之變化來判斷一級反應與二級反應?
- 假設氣體與液體間沒有任何化學反應，如何改變溫度壓力以增加氣體在液體中的溶解度?
- 同溫同壓下， O_2 、 N_2 、 CH_4 中哪一種氣體的擴散速率最快? 為什麼?
- 生石灰 (CaO) 是由碳酸鈣 ($CaCO_3$) 加熱分解生成的，請計算在 SATP 條件下，100 g 碳酸鈣加熱後分解所產生的二氧化碳的體積?
- 描述零級反應，其(a)速率與反應物濃度及(b)反應濃度與時間之關係。
- 加入非揮發性溶質到溶劑中，為何會使該溶液之沸點上升?
- 分子運動種類與相對應光譜。
- 平衡常數大小。
- 光電效應的例子。
- 冰和水的密度。
- 偶極距大小。
- 依照下圖一的電磁波光譜圖，回答問題：

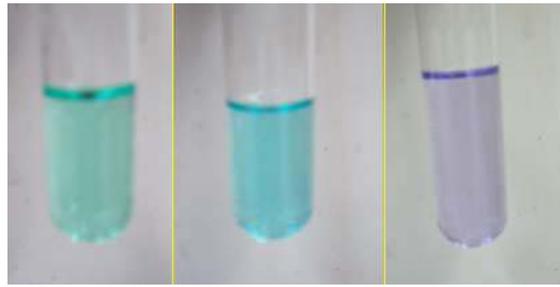


圖一

- (1) 為什麼 Bragg 可以使用 X 光繞射來決定固態分子的結晶構造?
- (2) 依照德布洛依「波質雙重性」的概念，還有哪些粒子通過晶體也會產生繞射現象，用來決定固態結構?
- (3) 現代醫學常用的磁振造影(MRI)技術，是利用哪種電磁波?



圖二



圖三

- (1) 過渡金屬離子會呈現不同的顏色(如圖二所示)，試問呈現顏色的機制為何?
- (2) Ni^{2+} 離子的水溶液呈現綠色，加入 1 當量乙二胺後轉變為藍色，再加入 1 當量乙二胺後轉變為紫色(如圖三)，試說明原因?