

第四十三屆國際化學奧林匹亞

Preparatory Problems

43rd International Chemistry Olympiad

準備題中文台灣繁體譯本



方泰山編輯

Editor: Saim Özkar

Department of Chemistry,

Middle East Technical University

Tel +90 312 210 3203, Fax +90 312 210 3200

e-mail icho2011@metu.edu.tr

January 2011 Ankara

Problem Authors(命題教授): O. Yavuz Ataman; Sezer Aygün ; Metin Balcı; Özdemir Doğan; Jale Hacıoğlu ; Hüseyin İşçi ; Ahmet M. Önal ; İlker Özkan ; Saim Özkar ; Cihangir Tanyeli
Department of Chemistry, Middle East Technical University, 06531 Ankara, Turkey.

Contents of the Preparatory Problems 43rd IChO 準備題摘要

Physical constants, symbols, and conversion factors 7

物理常數,符號, 與轉換常數

Fields of Advanced Difficulty 8

含蓋高階領域的難度

Theoretical 理論

Kinetics: Integrated first order rate equation; analysis of complex reaction mechanisms using the steady state approximation; determination of reaction order and activation energy.

動力學: 一級積分方程式;利用穩態近似法分析複雜反應機制;決定反應級數與活化能

Thermodynamics: Relationship between equilibrium constant, electromotive force and standard Gibbs free energy; the variation of equilibrium constant with temperature.

熱力學: 平衡常數,電動勢與標準吉卜氏自由能的關係; 平衡常數隨溫度而改變

Quantum Mechanics: Energetic of rotational, vibrational, and electronic transitions using simple model theories.

量子力學: 利用簡易模型理論理解分子的轉動,振動與電子轉移的能量力學

Molecular Structure and Bonding Theories: The use of Lewis theory, VSEPR theory and hybridization for molecules with coordination number greater than four.

分子結構與鍵結理論: 路易士理論的應用, 分子配子大於 4 的VSEPR理論與混成軌域

Inorganic Chemistry: Stereochemistry and isomerism in coordination compounds.

無機化學: 配位化合物的立體化學與同分異構物

Spectroscopy: Interpretation of relatively simple ^{13}C - and ^1H -NMR spectra; chemical shifts, multiplicities, coupling constants and integrals.

光譜學: 解釋簡易 ^{13}C - and ^1H -NMR 光譜; 化學位移, 多重圖譜, 藕合常數與積分值

Practical 實作

Column chromatography. 管柱色層分析

Thin layer chromatography. 薄層色層分析

問題 1 超強酸

比純硫酸還要強的酸稱為超強酸。超強酸是非常強的質子提供者，甚至能夠酸化弱的路易斯酸，如 Xe, H₂, Cl₂, Br₂, 以及 CO₂ 等等。碳陽離子，從未存在於其他地方，可超強酸的溶液中觀察到。George Olah 由於在超強酸的溶液中，得到碳的陽離子，於 1994 年獲得了諾貝爾化學獎。酸性的增強是由於形成只和溶劑結合的質子。最常見的超強可由混合 SbF₅ 和 HF 而得。當液態的 SbF₅ 溶於液態的 HF 中時 (SbF₅/HF 的莫耳比需大於 0.5)，會生成 SbF₆⁻ 和 Sb₂F₁₁⁻ 陰離子，質子則會和溶劑 HF 結合。

- 寫出混合液態的 SbF₅ 和 HF 時，發生的化學反應之平衡反應式。
- 畫出 SbF₆⁻ 和 Sb₂F₁₁⁻ 的結構式(其中 Sb 的配位數均為 6。在 Sb₂F₁₁⁻ 中有一個架橋的氟)。
- 寫出 H₂ 和 CO₂ 在 HF/SbF₅ 超強酸溶液中，被質子化的反應式。
- 畫出 HCO₂⁺ 的路易斯結構，包括共振式並估計每個共振形式中 H-O-C 的鍵角。

問題 2 穩定高氧化態之過渡金屬離子

高氧化態過渡金屬之氟、氧化物是較少見的。OsO₃F⁺，OsO₂F₃⁺ 和 μ-F(OsO₂F₃)₂⁺ 是幾個例子，其中 μ-F 表示的 F- 是架橋於兩個 Os 上的。一篇最近的論文 (*Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 271) 報導了 [OsO₂F₃][Sb₂F₁₁]⁻ 鹽的合成，可在 25°C 下，將固態順式-OsO₂F₄ 溶入液態的強路易斯酸 SbF₅ 中而得。再在 0°C、真空條件下去除過剩的 SbF₅。[OsO₂F₃][Sb₂F₁₁]⁻ 晶體結構由 X 射線測定為含 OsO₂F₃⁺ 陽離子和氟化物架橋之 Sb₂F₁₁⁻ 陰離子。在 0°C、連續真空抽乾下，橙色的結晶 [OsO₂F₃][Sb₂F₁₁]⁻ 會失去 SbF₅，產生 [μ-F(OsO₂F₃)₂][Sb₂F₁₁]⁻ 鹽。鐵在這兩種固態的鹽中都是 6 配位，但在液態 SbF₅ 溶液中，¹⁹F-NMR 和拉曼光譜都顯示出是五配位的鐵三角雙錐形之 OsO₂F₃⁺ 陽離子。

- 寫出形成 [OsO₂F₃][Sb₂F₁₁]⁻ 和 [μ-F(OsO₂F₃)₂][Sb₂F₁₁]⁻ 的平衡化學反應式。
- 畫出 OsO₂F₃⁺ 離子所有可能的三角雙錐幾何異構物。
- 在 OsO₂F₃⁺ 和 μ-F(OsO₂F₃)₂⁺ 離子中，Os 的氧化數為何？
- 假設 Os-F (架橋的 F) 鍵可自由旋轉，μ-F(OsO₂F₃)₂⁺ 離子可看成是一個單鐵之八面體錯合物 [OsO₂F₃X]⁺，其中 X = F-OsO₂F₃。假設 X 是單牙基，畫出 [OsO₂F₃X]⁺ 離子所有可能的幾何異構物。[OsO₂F₃X]⁺ 是否有任何光學異構物？

問題 3 硼鈣石礦作為硼的來源

無論以戰略或工業觀點，硼都是這世界的重要的元素。雖然沒有直接使用元素硼，但硼化合物幾乎可應用在所有製造領域，除食品外。硼容易和氧反應，因此自然界主要是以氧化物 (硼酸鹽) 的形式存在。硼酸鹽礦物只在地球少數地方有。最大的硼礦產儲量在土耳其西部。其中最重要的硼酸鹽礦物是硼鈣石；2CaO·3B₂O₃·5H₂O。土耳其和歐洲生產硼酸 (H₃BO₃)，主要是用硼鈣石與硫酸之反應。

當反應溫度超過 80 °C，硫酸鈣 (石膏，CaSO₄·2H₂O) 會從反應溶液結晶，晶體被趁熱過濾掉。當溫度降到室溫後，硼酸會從溶液中結晶出。將石膏固體從反應液中過濾掉的過程，是生產高純度硼酸的一個非常重要的步驟，若有殘留物，會對隨後從濾液中再結晶硼酸，有很大的影響。硫酸和硼鈣石的反應有兩個步驟：第一步硼鈣石溶於硫酸形成鈣 (II) 離子和硼

酸。在第二步，鈣離子和硫酸根離子結合成硫酸鈣，以石膏晶體析出。在一實驗中，184.6 g 的硼鈣石(含 B_2O_3 37.71%，和 CaO 20.79%)，溶於硫酸溶液中，在 $80^\circ C$ 下，最初硼酸產量為1.554 M。該反應在封閉系統內進行，使溶液的體積保持不變。鈣離子在這溶液的飽和濃度為 $[Ca^{2+}]_{sat} = 0.0310 M$ 。

- a) 寫出硼鈣石溶於硫酸的平衡反應式。
- b) 計算獲得石膏結晶的質量。
- c) 計算鈣離子仍在溶液中的質量。
- d) 計算這個實驗中可獲得的理論硼酸量。
- e) 當硫酸鈣被趁熱過濾掉後，硼酸從冷卻的溶液中結晶出時，仍有硫酸根離子存在。在製造硼矽玻璃工業上，不希望有硫污染。是否可在水中再結晶硼酸來除去硫酸鹽污染嗎？

問題 4 鎂化合物

鎂是人體內重要的元素之一，數以百計的生化反應，包含產生能量和DNA的修復都使用了鎂。超過 300種不同的酶依賴鎂，以進行其催化反應。鎂可維持血管和動脈之血壓和鬆弛。缺乏鎂會導致細胞生理性能下降，而易衍生為癌症。鎂可由飲食補充，檸檬酸鎂被報導為比最常用的氧化鎂具更高的生物利用度。鎂是一種高度易燃金屬。一旦點燃，就很難撲滅，因為它是能夠和水，二氧化碳和氮燃燒。

- a) 寫出鎂與下列物質反應形成氧化鎂的平衡反應式：

- i. 氧氣, O_2

- ii. 二氧化碳, CO_2

- b) 氫氧化鎂可由鎂或氧化鎂與 H_2O 的反應而得。寫出水與下列物質反應產生氫氧化鎂的平衡反應式：

- i. 鎂, Mg

- ii. 氧化鎂, MgO

- c) 當金屬鎂在 N_2 中加熱時，會有黃-白色的化合物A形成。水解A會產生無色氣體B，B溶於水為鹼性。B與次氯酸根溶液反應會生成氯離子、水和可溶於的水分子化合物C。B和過氧化氫反應也會產生化合物C和水。當無色氣體B與金屬鈉加熱，會有固體化合物D和氫氣的產生。化合物D和 N_2O 反應會產生氣態氮、固體氫氧化鈉、以及固體化合物E。當加熱固體E，它會分解為金屬鈉和氮氣。寫出每一種化合物A、B、C、D和E的形成反應之平衡反應式：

- d) 畫出化合物E中，陰離子的路易斯結構，並選出最穩定的共振結構。

- e) 在第二次世界大戰期間，化合物C是做為的火箭燃料的。現在它是作為太空船低功率推進劑。在有催化劑，如碳纖維或氧化鋁支撐的氮化鈾存在下，C會分解，產生氣態氮和氮氣。寫出C分解成氣態氮和氮氣的平衡反應式：。

- f) 估計化合物C分解為氮和氮氣之能量以及氮之標準生成焓。生成液態和氣態C之標準生成焓

分別為50.6和95.4 kJ·mol⁻¹； N≡N、N=N、N-N 和 N-H之平均鍵能分別為946、418、163和389 kJ·mol⁻¹。溫度均是298 K。

g)在某實驗中，將2.00 mL的C放入只有催化劑的1.00 L之反應容器內，在298 K分解後，反應容器冷卻回到298 K，計算容器內的最終壓力(C液體之密度為1.0045 g·cm⁻³)。

h) 如果(g)中之反應是等溫膨脹，計算所做的工(大氣壓力為 1 atm)。

問題 5 氮氧化物和氮氧酸根離子

氮主要在大氣中。地殼中只有0.002%(質量百分)的氮。唯一重要的含氮礦物為硝酸鈉(智利硝石)和硝酸鉀(硝石)。硝酸鈉，NaNO₃，和相近的亞硝酸鈉，NaNO₂，是兩種食品防腐劑具有非常相似的化學式，但不同的化學性質。硝酸鈉可防止細菌在食物上成長。亞硝酸鈉是一種強氧化劑，作為肉類防腐劑。如同任何食品添加劑或防腐劑，硝酸鈉會造成某些人不良反應。硝酸鈉攝取過多會引起過敏。攝入過多的防腐劑也會引起頭痛。

a) 畫出這兩個鹽的陰離子之路易斯結構，包括所有可能的共振形式。這兩個陰離子中，哪一個的N-O鍵之鍵長較短？

b) 鋅會在鹼性溶液中還原NO₃⁻到NH₃，並形成四氫氧基鋅(II)離子(Zn(OH)₄²⁻)。寫出在鹼性溶液鋅與氮反應之平衡反應式。

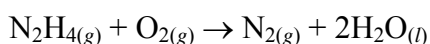
c) 當強鹼逐漸加入到Zn²⁺溶液中，會先形成白色的沉澱物Zn(OH)₂，(K_{sp} = 1.2×10⁻¹⁷ for Zn(OH)₂)。若1.0 L溶液中有 Zn²⁺ 5.0×10⁻² 莫耳，並加入0.10莫耳的OH⁻。計算此溶液之pH值。

d) 當更多的鹼加到Zn²⁺溶液中，白色沉澱的Zn(OH)₂會被溶解，形成了鋅離子的錯合物Zn(OH)₄²⁻。錯合物的形成常數為 4.6 × 10¹⁷。計算(c) 中再加入0.10莫耳的OH⁻離子後，溶液之pH值(假設總體積不改變)。

e)現要分析一個僅含有NaCl和NaNO₃的混合物中硝酸鈉含量。將5.00 g 的這種混合物溶解於水，最終體積為100 mL，然後取10 mL的溶液在鹼性條件下與鋅反應。在反應過程中產生的氮被導入50.0 mL 0.150 M 的HCl溶液。多餘的HCl需要32.10 mL 0.100 M之氫氧化鈉溶液才能中和。求硝酸鈉在固體樣品的質量%。

f)氯化鈉和硝酸鈉都是強電解質。他們的存在降低了溶液中的溶劑蒸氣壓，因此熔點降低。熔點降低不僅取決於數量的溶質粒子，也和溶劑本身有關。水的熔點下降係數是K_f = 1.86 °C/M。計算由1.50 g (e)中所述的混合物配置成100.0 mL水溶液之熔點。此溶液密度為 d = 0.985 g·cm⁻³。

g) N₂H₄是一種氮化合物，可作為聯氨燃料電池之燃料。計算下列燃料電池反應之標準自由能變化。



標準電位如下：

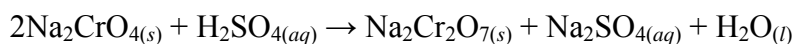
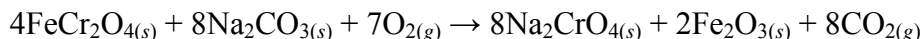




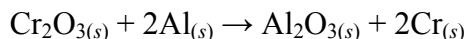
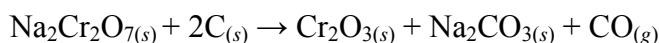
h) 自由能的變化和一個系統在定溫定壓下，可作的最大功有關。相關式為給出的係 $-\Delta G = W_{\text{max}}$ 。計算在標準條件下，燃料電池消耗0.32 g 的 $\text{N}_2\text{H}_4(\text{g})$ 可作的最大功。

問題 6 鉻鐵

鉻是地殼中含量豐富的元素之一，主要是以鉻鐵礦存在， FeCr_2O_4 。南非、哈薩克斯坦、印度、俄羅斯和土耳其都生產很多。對於生產純鉻，必須將鐵從礦物中分離出，這需經兩步焙燒和浸出過程。

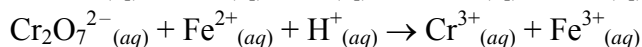
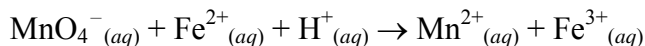


重鉻酸根先被碳還原成鉻(III)氧化物，然後再用鋁熱法還原成鉻。



a) 計算理論上從2.1噸含有72.0%的 FeCr_2O_4 礦石中，可得到多少鉻(g)。

b) 由於鉻的耐腐蝕性強，是鋼中一個重要的合金材料。現要分析某鋼鐵樣品中錳、鉻之含量。5.00 g 的錳、鉻鋼樣品被氧化成 MnO_4^- 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ，並溶解配製成100.0 mL之溶液。其中50.0 mL 加到 BaCl_2 中，調整 pH值後，鉻完全沉澱為5.82 g BaCrO_4 。另50.0 mL的溶液需要43.5 mL 1.60 M 之 Fe^{2+} 在酸性溶液下滴定。未平衡的滴定反應式如下。



平衡滴定反應式。

c) 計算在鋼樣品中鉻和錳的%。

問題 7 氙化合物

氙氣雖然在地球中只有少量，但有許多應用。它可用在照明和光學上使用之閃光燈和弧光燈。氙氣也可用為使用離子推進器太空船之推進劑。此外氙的同位素可用於醫療，軟組織的成像，如心臟，肺和大腦等。也可作為麻醉劑，最來更被認為有治療腦損傷，例如中風，的潛力。

為惰性氣體一族，氙的反應非常低，但仍有一些氙和高電負度原子，如氟、氧的化合物存在。氙與氟反應，形成三種不同的氙氟化物， XeF_2 、 XeF_4 和 XeF_6 。所有這些氟化物都容易與水反應，釋放出純氙氣、氟化氫和氧氣分子。氙的氧化物和氟氧化物，都可由部分或完全水解氙氟化物而得。三氧化氙可由水解 XeF_4 或 XeF_6 而得。水解 XeF_4 可得 XeO_3 、 Xe 、 HF 和 F_2 。然而水解 XeF_6 只產生 XeO_3 和 HF 。當部分水解時， XeF_4 和 XeF_6 會分別產生 XeOF_2 和 XeOF_4 ，並都產生 HF 。

a) 寫出下列反應之平衡反應式

i. 水解 XeF_4 得到 XeO_3

- ii. 水解XeF₆得到XeO₃
- iii. 部分水解XeF₄得到XeOF₂
- iv. 部分水解XeF₆得到XeOF₄

b) 畫出下列分子之路易斯結構，並寫出中心原子之混成軌域

- i. XeF₂
- ii. XeF₄
- iii. XeO₃
- iv. XeOF₂
- v. XeOF₄

問題 8 磷化合物的結構

磷化性非常的活潑，因此地殼中沒有元素狀態的磷。磷是所有生物體中重要的元素。他以磷酸鈣存在骨骼中，並以磷脂的形式存在細胞膜中。此外，它也是DNA，RNA和ATP的部分組成。所有能源生產和儲存，活化酵素、荷爾蒙和細胞之信號分子都和磷酸化合物及磷酸化反應有關。磷化合物作為緩衝溶劑，以維持血液中的pH值並和血紅蛋白結合以影響氧氣的輸送。

磷和氮一樣，有五個價電子，但為第三週期元素，它可以用空的d軌域形成多達六配位的化合物。磷的一個同素異形體是白磷，是一種四面體P₄分子組成的蠟狀固體。白磷非常活潑，在空氣中會燃燒產生磷(V)的氧化物P₄O₁₀。若氧氣不足，則會產生部分氧化的磷(III)氧化物P₄O₆。白磷在鹼性溶液會自身氧化還原，產生PH₃氣體，和次磷酸離子，H₂PO₂⁻。亞磷酸、(H₃PO₃)和磷酸(H₃PO₄)則分別需由P₄O₆及P₄O₁₀與水反應而得。白磷與鹵素反應產生鹵化物通式為PX₃和PX₅。氧化PCl₃會形成POCl₃。PCl₅和LiF的反應產生LiPF₆可作為鋰離子電池的電解質。

a) 寫出製備下列各化合物的平衡反應式：

- i. PH₃
- ii. PCl₃
- iii. PCl₅
- iv. P₄O₆
- v. P₄O₁₀
- vi. H₃PO₃
- vii. H₃PO₄
- viii. POCl₃
- ix. LiPF₆

b) 畫出下列分子或離子的路易斯結構，如果有共振形式也需畫出

- i. PCl₃
- ii. PCl₅
- iii. PO₄³⁻
- iv. POCl₃
- v. PF₆⁻

c) 畫出磷氧化物 P_4O_6 和 P_4O_{10} 的結構，由四面體 P_4 的骨架開始，6個氧原子，每個氧原子將從邊上架橋在兩個磷原子上的。在 P_4O_{10} 中，另外4個氧原子將與每個磷原子鍵合為端點雙鍵的形式。

d) 利用價層電子對互斥模型(VSEPR)判斷下列分子或離子的幾何形狀

- i. PCl_3
- ii. $POCl_3$
- iii. PCl_5
- iv. PF_6^-

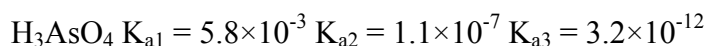
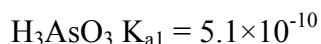
e) 下列分子或離子中，磷的混成軌域是什麼？

- i. PCl_3
- ii. $POCl_3$
- iii. PCl_5
- iv. PF_6^-

問題 9 水中的砷

砷是眾所周知的環境污染物和有毒元素。不過，研究人員但在2010年12月美國國家太空總署(NASA)報告在加州莫諾湖，發現一種細菌，可以使用砷而不是磷在生物分子中。看來，監測水中砷的濃度和物種將變得更加重要。

在自然水域中，砷以含氧酸的形式存在：亞砷酸和砷酸之氧化數分別為+3和+5。自然水域中，砷的來源往往是地質本身成分。亞砷酸和砷酸的解離常數如下：



在水溶液中，砷的氧化態是由存在的氧化劑和還原劑決定，溶解的氧氣是重要的因素。世界衛生組織(WHO)已建立了飲用水總砷最高濃度為 $10 \mu\text{g/L}$ 的標準，許多國家都用此標準。

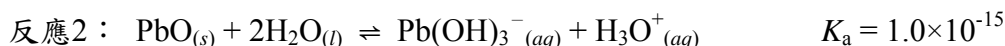
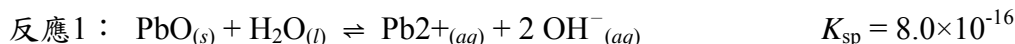
一水樣取自可能為飲用水源的河流，其pH值是6.50。利用原子吸收光譜(AA)，和狀態分析發現砷(III)和砷(V)的濃度分別為 $10.8 \mu\text{g/L}$ 和 $4.3 \mu\text{g/L}$ 。

- a) 假設這是全部的砷，計算這系統中砷(III)和砷(V)的莫耳濃度。
- b) 在pH= 6.50，何者是砷(III)的主要的分子或離子?化學式為何?
- c) 在pH= 6.50，何者是砷(V)的主要的分子或離子?化學式為何?
- d) 計算在(b)中砷(III)物種的莫耳濃度。
- e) 計算在(c)中砷(V)物種的莫耳濃度。
- f) 砷(III)對人類的毒性明顯較砷(V)大。在水有氧化劑如溶解氧，是有利或不利?

問題 10 氧化鉛兩性氧化物

在水溶液中，鉛離子形成氧化鉛(兩性氧化物)沉澱。在酸性溶液中，只有 Pb^{2+} 的物種存在；隨

pH值升高，PbO和 $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ 都可形成。在水溶液中重要的鉛物種之平衡如下：



- 當pH值夠低時，兩性的PbO會完全溶解。若 Pb^{2+} 之初始濃度為 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，pH值要上升到何值，即開始有氧化鉛的沉澱？
- 從(a)pH值開始，當pH值增大到某一值時，沉澱又會再溶解。在什麼pH值沉澱物又完全溶解？
- 寫出PbO溶解度，s，的一般表達式。
- 理論上最低的溶解度為pH值為9.40。計算此pH值時，所有物種的莫耳溶解度和莫耳濃度。
- 計算溶解度為 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或更低時的pH值範圍。

問題 11 鈣鹽混合物之分析 (by 林教授)

當 5.000 克 CaCO_3 、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 、 CaCl_2 和 $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ 混合物在高溫下加熱，會有 CO_2 、 H_2O 和 O_2 氣體的產生。產生的氣體在 1.000 L，400.0 K 之真空鋼瓶中呈現 1.312 atm 的壓力。若將鋼瓶之溫度降為 300.0 K，則其壓力降為 0.897 atm。水在此溫度之飽和蒸汽壓為 27.0 torr。利用鋼瓶內之氣體燃燒未知量之乙炔(C_2H_2)，並用卡計測其燃燒過程中焓的變化得 -7.796 kJ 。

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_2(g)) = 226.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(g)) = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(g)) = -241.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad \Delta_{\text{vap}} H^\circ_{298\text{K}}(\text{H}_2\text{O}(l)) = 44.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- 寫出產生氣體之可能之分解反應的平衡反應式。
- 寫出乙炔燃燒之平衡反應式。
- 計算鋼瓶內生成之氣體的總莫耳數。
- 計算鋼瓶內氧氣的莫耳數。
- 計算生成之 CO_2 和 H_2O 的莫耳數。
- 計算在原混合物中， CaCO_3 和 CaCl_2 之重量百分比。

問題 12 呼氣分析 (酒測)

酒精溶於血液中，並分布於身體之各器官。酒精是易汽化之揮發性化合物。在肺部中，酒精可由液態轉為氣態，因此可隨呼氣排出體外。由於肺部中的酒精濃度直接和血液中的酒精濃

度成正比，所以血液中的酒精濃度可用一種稱為「酒測器」(breathalyzer)的裝置偵測。使用舊式酒測器時，令酒駕嫌犯對著酒測器吹氣，呼出的氣體通過二鉻酸鉀溶液，使乙醇氧化為乙酸。氧化過程中伴隨由橘色變為綠色的顏色改變，利用偵測器紀錄強度改變，亦即顏色改變，便可用於計算呼出氣體中酒精的百分比。當酒精被二鉻酸鉀氧化的反應在電化學槽中進行時，可偵測反應時產生的電流或電動勢的改變，即可用於估算血液中的酒精含量。

- 寫出酒精在酸性溶液中被二鉻酸鉀氧化的平衡反應式。
- 若 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 還原為 Cr^{3+} 之標準電位為 1.330 V，而乙酸還原為乙醇之標準電位為 0.058 V，試計算全反應之標準電動勢 E° ，並證明全反應在 25 °C 及 1.0 bar 為自發反應。
- 在氧化乙醇之酒測器中，溶液的體積為 10.0 mL。當一酒駕嫌犯對酒測器吹氣，測得 0.10 A 的電流持續 60 s。試計算每次呼氣中所含酒精的質量。
- 由呼氣中所含的酒精量計算血液中的酒精含量時，必須考慮“2100:1 分布比”。此比值代表 2100 mL 的呼氣與 1 mL 的血液含有相同的酒精量。換句話說，每毫升血液的酒精含量為每毫升呼氣所含酒精量的 2100 倍。若問題(c)之呼氣體積為 60.0 mL，試計算每毫升血液的酒精含量。
- Cr^{3+} 在鹼性溶液會生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉澱。 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 在 25 °C 之溶度積常數為 6.3×10^{-31} 。試計算 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 還原為 Cr 之標準電位。 Cr^{3+} 還原為 Cr 之標準電位 -0.74 V。

問題 13 硫磺二氯(sulfuryl dichloride)之分解動力學

硫磺二氯(SO_2Cl_2)是工業、環境和科學上感興趣的化合物，廣泛作為氯化/磺酸化試劑或作為電池陰極系統的成分。在室溫時， SO_2Cl_2 為具刺激氣味之無色液體，沸點為 70 °C；加熱至 100 °C 以上時，會分解為 SO_2 和 Cl_2 。



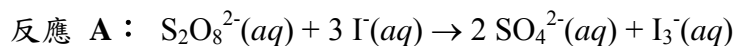
將 SO_2Cl_2 裝入一空容器，其在 375 K 分解為 SO_2 和 Cl_2 之過程，可由測量系統之總壓力 (P_{total}) 監測之，所得之數據如下。

時間 (s)	0	2500	5000	7500	10000
P _{total} (atm)	1.000	1.053	1.105	1.152	1.197

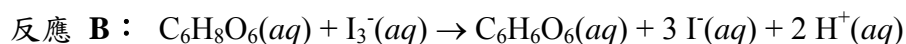
- a) 用作圖法證明分解過程為一級反應，並計算其在 375 K 之速率常數。
- b) 若在 385 K 進行分解反應，1 小時後，系統之總壓力為 1.55 atm。計算此分解反應之活化能。
- c) 經過長時間後，反應瓶中之 SO₂Cl₂(g) 可以忽略。因此，反應瓶中的成分可視為 SO₂ 和 Cl₂ 的氣體混合物。SO₂(g) 可形成 H₂SO₄(l) 而與 Cl₂(g) 分離，Cl₂(g) 則用於製作 Cl₂/Cl⁻ 電極。此電極和 Cu²⁺/Cu 電極組合形成電池。試問那一個電極是陰極？ E°(Cu²⁺/Cu) = +0.36 V；E°(Pt/Cl₂, Cl⁻) = +1.36 V。
- d) 計算問題(c)之電池反應的 ΔG°。
- e) 一種分離 SO₂ 和 Cl₂ 的方法是將混合物通過 CaO 固體，即可將全部之 SO₂ 轉變為強電解質 CaSO₃。試計算 0.020 M CaSO₃ 水溶液之 pH 值。H₂SO₃ 之 K_{a1} = 1.7 × 10⁻²，K_{a2} = 6.4 × 10⁻⁸。

問題 14 碘鐘反應

碘鐘反應是一個典型的化學碘鐘示範實驗，用以展示動態的化學動力學。在此反應中，將兩澄清溶液混合，經過短時間的延遲，無色的液體會突然變為深藍色。碘鐘反應有幾種變化類型。其中一個類型牽涉過氧二硫(VI)酸根離子(S₂O₈²⁻)和碘離子的反應：



反應 A 形成的 I₃⁻ 離子立刻和原來溶液中存在的維生素 C (C₆H₈O₆) 反應生成碘離子 I⁻ (反應 B)。



當溶液中的維生素 C 完全消耗時，反應 A 生成的 I₃⁻ 離子會和溶液中的澱粉形成藍色錯合物(反應 C)。

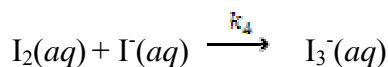
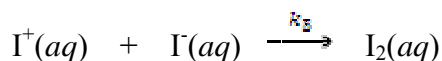
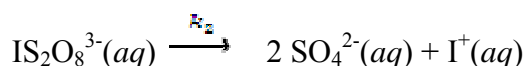
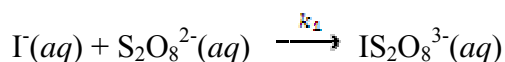


因此，從反應物混合到藍色出現所經過的時間 t 與生成之 I_3^- 離子的量有關。所以 $1/t$ 可作為反應速率的一種量度。

在 25°C ，將 25.0 mL $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 25.0 mL KI 、 5.0 mL 0.020 M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 和 5.0 mL 澱粉溶液與不同初始濃度的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 KI 混合，測量藍色出現所經過的時間 t 。所有的數據列表如下。

實驗號碼	$[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]_0$ (mol/L)	$[\text{KI}]_0$ (mol/L)	t (s)
1	0.200	0.200	20.5
2	0.100	0.200	41.0
3	0.050	0.200	82.0
4	0.200	0.100	41.0

- 根據上表之數據，決定反應 A 之速率定律式。
- 根據實驗 1 之數據，決定反應 A 之初始速率，以 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 表示。
- 計算反應 A 在 25°C 之速率常數。
- 下面步驟為反應 A 之一個反應機制：



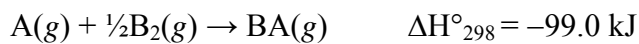
導出形成 I_3^- 離子之速率定律式，假設所有中間體都適用穩態近似法。所提出之反應機制是否符合問題(a)之速率定律式？

- 維生素 C 是二質子弱酸，為了決定其第一解離常數 K_{a1} ，將 50.0 mL 之 0.100 M 維生素 C 溶液用 0.200 M 之 NaOH 溶液滴定。當加入 1.00 mL 之 NaOH 時，溶液的 pH 值為 2.86 。計算維生素 C 之第一解離常數 K_{a1} 。
- 在 $\text{pH} = 7.82$ 時，寫出溶液中存在之維生素 C 的最大量物種；假設維生素 C 之 K_{a2} 為 2.5×10^{-12} 。

問題 15 理想氣體之混合

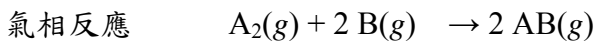
兩個剛性容器用一活栓相連，在 298 K 達熱平衡，並與外界隔離。其中一個容器裝有 1.00 mol He(g) 和 0.50 mol A(g)，壓力為 1.00 atm；另一容器含有 2.00 mol Ar(g) 和 0.50 mol B₂(g)，壓力也是 1.00 atm。

- a) 當分隔兩個容器之活栓打開時，預測系統之熵(entropy)會增加或減少，假設沒有化學反應發生。
- b) 當分隔兩個容器之活栓打開，並進行下面之反應時，預測系統之熵會增加或減少，並指出對熵之改變有貢獻的所有因素。



- c) 假設所有氣體均為理想氣體，計算反應完全後之最後壓力。兩個容器之總熱容量(heat capacity)為 547.0 J/°C。

問題 16 氣相動力學

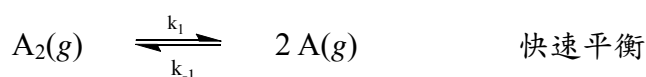


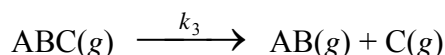
被催化劑 C 加速。全反應之速率常數隨催化劑濃度呈線性增加。下面之結果是在 400 K，

[C] = 0.050 mol·L⁻¹ 的條件下測得：

實驗號碼	[A ₂] (mol·L ⁻¹)	[B] (mol·L ⁻¹)	初始速率
1	0.010	0.10	1.600×10 ⁻¹⁰
2	0.010	0.20	3.200×10 ⁻¹⁰
3	0.100	0.20	1.012×10 ⁻⁹

- a) 此反應之速率定律式為何？
- b) 計算在 400 K 之全反應速率常數 k_{overall} 數值。
- c) 針對此假想反應提出之反應機制如下。





驗證所提出之反應機制可得到全反應式。

- d) 證明所提出之反應機制符合實驗獲得之速率定律式。
- e) 根據下面之資訊計算 A_2 鍵之解離焓(enthalpy)：
- 在 400 K，當 $[A_2]$ 為 $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 時， $[A]$ 為 $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。
 - 當實驗 1 在 425 K 進行時，其初始速率增為 3 倍。
 - 最慢步驟之活化能為 45.0 kJ。

問題 17 化學平衡

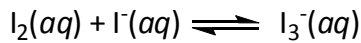
碘是生命必需的微量元素，而且是生物所需的最重元素。在高溫時，會發生 $I_2(g)$ 和 $I(g)$ 間的平衡反應。下表列出在所示之溫度達平衡時， $I_2(g)$ 之初始壓力和總壓力的數據。

T (K)	1073	1173
$P(I_2)$ (atm)	0.0631	0.0684
P_{total} (atm)	0.0750	0.0918

- a) 計算 1100 K 時之 ΔH° 、 ΔG° 和 ΔS° 。(假設 ΔH° 和 ΔS° 在所示之溫度範圍內不隨溫度改變)
- b) 當 K_p 之數值為總壓力的一半時，計算平衡混合物中 $I(g)$ 之莫耳分率。
- c) 假設 $I_2(g)$ 和 $I(g)$ 遵守理想氣體行為，計算 I_2 在 298 K 之鍵能。
- d) 計算 $I_2(g)$ 在 298 K 解離所需輻射線之波長。
- e) 在一實驗中， $I_2(g)$ 樣品用波長 $\lambda = 825.8 \text{ nm}$ 的雷射光，以 $20.0 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速率照射 10.0 s，結果生成 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol } I(g)$ 。計算分解過程之量子產率(即系統每吸收 1 莫耳的光子，造成 I_2 分解的莫耳數)。

問題 18 碘平衡

飲用水中可能含有一些對生物體有害的少量污染物。碘在阿伐(Alpha)國際太空站被用於消毒飲用水。碘的水溶液可形成一些無機衍生物，例如次碘酸(HOI)、碘酸根離子(IO_3^-)、碘離子(I^-)、三碘離子(I_3^-)。 I_2 、 I^- 和 I_3^- 之一平衡反應如下：



當二氯甲烷(CH_2Cl_2)加入碘之水溶液時，碘將根據下式之平衡分布於水層和二氯甲烷層，此式之平衡常數為 150。



- 在此不勻相反應中，何者作為路易斯酸？
- 決定溶液中 I_2 和 I_3^- 濃度的一種方法是用 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 標準溶液滴定。 I_2 或 I_3^- 會和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 進行氧化還原反應產生 I^- 和 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 。寫出用 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 滴定 I_2 和 I_3^- 之平衡反應式，並指出每一個反應之氧化劑和還原劑。
- 寫出 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 中 S 之氧化數。
- 為了決定水溶液中牽涉 I_2 、 I^- 和 I_3^- 之反應的平衡常數，在 298 K 進行了下面之實驗。當 50.0 mL 0.010 M KI 水溶液加入 25.0 mL 溶於 CH_2Cl_2 之 I_2 溶液，形成水相和有機相兩層，假設混合過程體積不變。為了決定分布於水相和有機相之碘濃度，5.00 mL 之二氯甲烷相用二氯甲烷稀釋為 100.0 mL。稀釋溶液中之碘，用 1.00 cm-樣品槽測其可見光譜，其在最大吸收峰 510.0 nm 之吸收度為 0.516。二氯甲烷溶液中之碘在 510.0 nm 之莫耳吸收度 ϵ 為 $858 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。計算 I_2 在二氯甲烷及水相之平衡濃度。
- 為了決定 I^- 和 I_3^- 之平衡濃度，取 25.0 mL 的水相，加入過量 KI (10.0 mL 0.100 M KI 溶液) 以避免 I_2 揮發。最後之溶液再用 0.0100 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定。達終點時，用去 3.10 mL $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液。計算水相中 I^- 和 I_3^- 之平衡濃度及在 298 K 之平衡常數。
- 計算 $\Delta_f G^\circ[\text{I}_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]$ ，假設 $\Delta_f G^\circ[\text{I}_2(\text{aq})]$ 為 $16.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

問題 19 用滲透法決定分子量

測量滲透壓是決定大分子(例如聚合物)之分子量的技術之一。測量滲透壓的裝置(即滲透計)是由純溶劑槽、溶液槽和隔開兩者之半透膜所組成。溶劑因**濃度梯度**(註：應該是溶液化學勢(chemical potential)較純溶劑低之故，而不是濃度梯度造成)而由純溶劑通過半透膜流向溶液的現象稱為滲透。

聚氯乙烯(PVC)是最常用的塑膠之一，可經由鏈聚合反應合成。在鏈聚合反應中，單體逐步加入成長中的高分子鏈。代表性的鏈聚合反應包括三個主要步驟，稱為啟動、傳播和終止。在終止反應中，兩條成長中的高分子鏈結合形成一條(因結合而終止)或兩條(因歧化而終止)完成的高分子鏈。欲利用滲透壓的測量以決定 PVC 的分子量，在 295 K 將 7.0 g PVC 溶於環己酮(C₆H₁₀O)配製成 1.0 L PVC 溶液。滲透計的一臂裝入密度為 0.980 g·cm⁻³ 之此 PVC 溶液，另一臂則裝入純溶劑環己酮至等高。經過一段時間，在溶液端之液體高度增加；達平衡時，兩臂內之液體高度差為 5.10 cm。

- 計算滲透壓及 PVC 之平均分子量 (Hg 之密度 = 13.6 g·cm⁻³, g = 9.81 m·s⁻²)。
- 動力鏈長 ν 為啟動步驟每產生一個活化中心所消耗之單體單位的數目，常用於推測終止之模式。在氯乙烯經鏈聚合反應合成 PVC 時，啟動步驟產生之活化中心的濃度和單體濃度的改變分別為 1.00×10^{-8} mol/L 及 2.85×10^{-6} mol/L。計算動力鏈長 ν 。
- 預測終止步驟係經由結合或歧化。
- 純溶劑環己酮在 25 °C 之蒸汽壓為 4.33 torr。計算 PVC 溶液的蒸汽壓。
- 純溶劑環己酮之正常凝固點為 -31.000 °C。若 PVC 溶液的固點為 -31.003 °C，求環己酮的質量莫耳凝固點下降常數。

問題 20 吸收光所允許之能階及要求

實驗證實一個原子或分子 M 之內能侷限於特定值，稱為“量子化能量”。M 之內能是除了移動能以外之能量。M 之移動能等於具有質量 m，以等速沿直線運動之自由粒子的動能。它並非量子化，因此對 M 吸收光沒有貢獻。原子的內能是指電子繞核運動之能量。分子之內能則還有來自轉動和振動的額外貢獻。M “允許”的內能由低至高依序標示為 E_1 、 E_2 、 E_3 ...，這些

就稱為 M 之“能階”。最低能階 E_1 稱為“基底”能階，當 M 具有此最低能量，稱 M 處於基態。所有其他較高的能階稱為 M 之“激發”能階，當 M 處於這些較高能階之一，則稱其為激發態。M 只有一個基態，但有無窮多激發態。每一個原子或分子都有一組特徵能階。

當樣品 M 分子被波長 λ 之單色光束照射時，光和 M 分子間也許會有能量轉換產生。光和 M 作用時，單色光束可視為由相同之“光子”所組成，所有的光子沿光束行進方向以光速 c 平行前進。每一個光子攜帶的能量為 $E_{\text{光子}} = h\nu$ ， h 為普郎克常數， ν 為頻率，其和波長的關係為 $\nu = c/\lambda$ 。由於 c 為一常數，每一單色光可用 λ 或 ν 代表。

一個 M 分子可自外界能源(例如光)獲得能量，藉此而由初能階 E_i 變為終能階 E_f 。例如考慮一種狀況，當 M 最初在基態，具有最低能階 E_1 。其最後能量(E_f)只能為 E_2 、 E_3 、 E_4 、...之一。因此，M 可以自外界能源獲得的能量只限於這些值： $\Delta E = E_n - E_1$ ，其中 $n = 2, 3, \dots$ 。總能量不減定律要求 M 獲得的能量必須等於這些允許的 ΔE 值之一，外界能源也必須提供剛好相同的能量。

當用光作為能源時，光束中之光子可以或不可以被樣品中之 M 分子所吸收，須視所用光之頻率 ν 而定。只有當光子能量剛好等於 M 所允許的 ΔE 值之一時，光子的能量才可能被 M 吸收。M 吸收光之基本條件可表示為 $h\nu = \Delta E$ 。這是吸收光之最低要求。依據系統為原子或分子以及所牽涉之躍遷能階，還有額外之條件稱為“選擇律”也必須同時滿足。

一根封閉試管內裝有氣態氫原子，用不同波長的單色光照射，進行了六組實驗。

實驗號碼	1	2	3	4	5	6
λ (nm)	129.6	121.6	101.6	97.25	94.97	94.11

找出樣品中可以吸收光之氫原子的實驗，並描述其所牽涉之能階躍遷。

其他數據：

氫原子允許的電子能階 (使用 SI 單位) 為：

$$E_n = -\frac{R_H}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

式中， $R_H = 2.1787 \times 10^{-18} \text{ J}$ 為一常數，亦即 R_H 對所有的量子數“ n ”都相同。假設所有的氫原子最初都處在電子基態。總能量不減定律是氫原子吸收光的唯一要求，即針對量子數“ n ”並沒有額外的選擇律。

問題 21 雙原子分子之轉動和振動能階

A: 轉動能量

符合剛性轉子(rigid-rotor)時，氣態雙原子分子 $AB(g)$ 之允許的轉動能量(E_r)可表示為：

$$E_r = B J(J+1), \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

式中， $B = \frac{h^2}{8\pi^2 I}$ 是分子的特性，稱為“轉動常數”。 B 使用 SI 單位， h 為普郎克常數， I 為分子之轉動慣量，定義為： $I = \mu R^2$ ， R 為鍵長， μ 稱為雙原子分子的“約化質量”。約化質量與雙原子分子 AB 中之原子質量 m_A 和 m_B 的關係為：

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

理論顯示，鍵長 R 不因 A 或 B 置換為其同位素原子而改變。

當氣態分子樣品用微波照射時，最初在轉動能階 $J = J_i$ 的樣品分子可能會吸收光子而到達較高的轉動能階 $J = J_f$ 。理論證明，當吸收光而改變轉動態時，只有 $J_f = J_i + 1$ 之轉動躍遷才能發生。由實驗得到之 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 分子的轉動常數為 $B = 23.115 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。此分子中兩個原子的同位素質量為已知：根據定義 $^{12}\text{C} = 12 \text{ amu}$ ； $^{16}\text{O} = 15.994915 \text{ amu}$ 。造成 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 分子進行轉動能階躍遷所偵測到最長波長的電磁波為 $\lambda = 0.25876 \text{ cm}$ 。

- 吸收波長為 0.25876 cm 之光子的分子轉動能階 J_i 和 J_f 為何？
- 計算一氧化碳分子之轉動慣量和鍵長。
- 預測下列分子之轉動常數 B ： $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ 、 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ 和 $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ 。(其他數據：原子質量 $^{18}\text{O} = 17.999159$ ， $^{13}\text{C} = 13.003355 \text{ amu}$)
- 計算 $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ 、 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ 和 $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ 分子吸收最長波長之微波的波長。

B: 轉動加振動能量

符合諧振子(harmonic oscillator)時，氣態雙原子分子 AB(g)之允許的振動能量(E_v)可表示為：

$$E_v = (v + \frac{1}{2})\epsilon, \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

式中， ϵ 為分子的特徵振動性質，定義為：

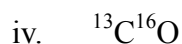
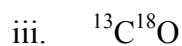
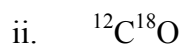
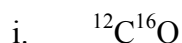
$$\epsilon = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

式中， h 為普郎克常數， k 稱為分子之“力常數”， μ 為雙原子分子的約化質量。使用 SI 單位時， ϵ 的單位為焦耳(J)， k 為 $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ， μ 為 kg。理論顯示，力常數 k 與分子中之同位素原子置換無關。當氣態分子樣品用紅外光照射時，最初在振動能階 $v = v_i$ 的樣品分子可能會吸收光子而到達較高的振動能階 $v = v_f$ 。理論證明，當吸收光改變振動態時，只有 $v_f = v_i + 1$ 之振動躍遷才能發生。

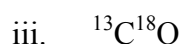
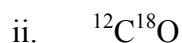
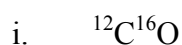
吸收紅外區的光，不僅改變振動態，也改變轉動態；亦即同時改變 v 和 J 。這是因為分子允許的振動和轉動能量的和可表示為：

$$E_{r+v} = E_r + E_v$$

a) 一氧化碳分子的力常數為 $1901.9 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ；求下面各種同位素之 CO 分子的 ϵ 值，以 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 表示(至 4 位有效數字)：



b) 當 CO 分子吸收紅外光而從 $(v, J) = (0, 0)$ 之初狀態躍遷至 $(v, J) = (1, 1)$ 之終狀態時，求下面各種同位素之 CO 分子所需的紅外光波長：



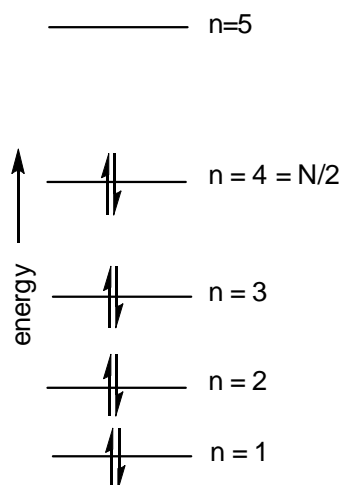
問題 22 盒中粒子：花青染料和多烯類

在量子力學中，一度空間盒中粒子的模型，是在描述粒子在兩個無法穿過而相隔 L 之牆間的運動。一度空間盒中粒子的允許能階為：

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

式中， h 為普郎克常數， m 為粒子質量， L 為盒子長度。

共軛線性分子之電子吸收光譜可用一度空間盒中粒子的模型模擬。非定域的 π 電子可視為分布在允許能階，並遵守包立不相容原理之自由電子。若分子具有 N 個非定域 π 電子，則從 $n = 1$ 至 $n = N/2$ 的能階，在基態是填滿的。下圖描述 $N = 8$ 之共軛分子的能階。

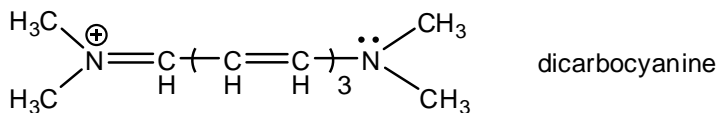
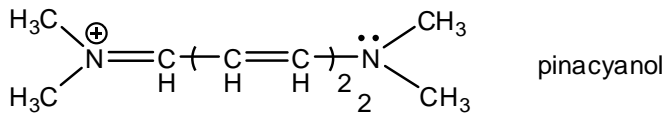
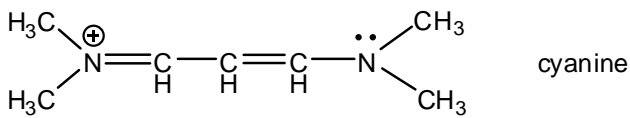


具有 8 個自由電子之系統的能階圖， $N = 8$

這個系統最低能量的電子躍遷，係將 $n = 4$ (即 $N/2$) 之能階中的一個電子激發至 $n = 5$ (即 $N/2 + 1$) 的能階。若藉由吸收光造成這種躍遷，則光的波長 λ 必須滿足：

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} \quad \Delta E = \frac{h^2}{8mL^2} \left[\left(\frac{N}{2} + 1 \right)^2 - \left(\frac{N}{2} \right)^2 \right] = \frac{h^2}{8mL^2} (N + 1)$$

花青素(cyanine)、頻哪氰醇(pinacyanol) 和二碳花青素(dicarbocyanine)是兩端間具有共軛鏈的分子，其結構如下：



- 畫出這三個分子的共振結構。
- 非定域電子可以在分子中間的鏈自由運動，運動範圍介於兩個氮原子之間，但不能超過氮原子一個鍵長的距離。盒中粒子的模型可應用於計算這些非定域電子的量子化能階。盒子的長度可視為兩個氮原子間的距離(沿碳-碳鍵計算)，再加上兩端氮原子各一個鍵長。試計算每一染料分子非定域電子的數目 N 。
- 實驗上，花青素、頻哪氰醇和二碳花青素之最大電子吸收峰 λ_{\max} ，分別為 525、605 和 705 nm。計算花青素、頻哪氰醇和二碳花青素之 ΔE 值。
- 預測這些分子中，電子可自由運動的鏈長。
- 由於共軛 π 電子可以沿著多烯的碳骨架自由運動，但不能離開分子，因此它們可視為侷限在線性多烯分子碳骨架的盒中粒子。在具有交替單、雙鍵的碳氫鏈中，碳-碳鍵的平均鍵長約為 140 pm。碳鏈的長度(即盒子的長度) $L = 2j \times 140 \text{ pm}$ ， j 為多烯鏈的雙鍵數目。決定 1,3-丁二烯和 1,3,5-己三烯的非定域電子數目 N 和盒子的長度 L 。
- 估計 1,3-丁二烯和 1,3,5-己三烯之最低電子躍遷的頻率和波長。

問題 23 放射性衰變

雖然已知磷有 23 個同位素(包括 ^{24}P 至 ^{46}P 之所有可能的同位素)，但只有具 $1/2$ 自旋的 ^{31}P 為穩定的，因此其存在的豐度(abundance)為 100%。半-整數的自旋和高豐度使 ^{31}P 在核磁共振

(NMR)光譜研究生化分子，特別是 DNA，非常有用。磷的兩個放射性同位素具有適合科學實驗的半生期； ^{32}P 的半生期為 14.3 天， ^{33}P 為 25.3 天。這兩個磷的放射性同位素(^{32}P 和 ^{33}P)都是貝他(β ，即電子 ${}^0_{-1}e$)放射者，其衰變過程可用下面之核反應表示：

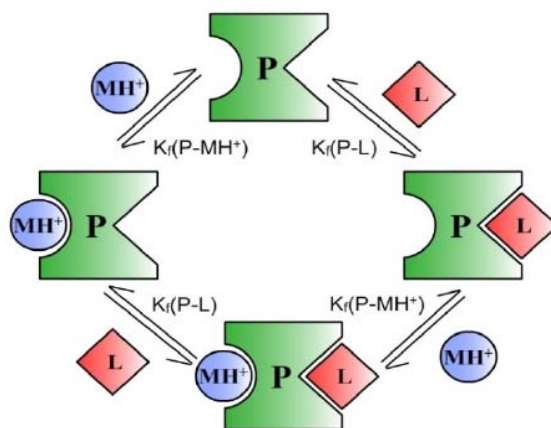


同位素	同位素質量 (amu)
^{32}P	31.97390727
^{33}P	32.9717255
^{32}S	31.97207100
^{33}S	32.97145876

- 計算在 ^{32}P 和 ^{33}P 的核反應中，放出之 β 粒子的能量。
- 屏蔽貝他輻射線通常使用鉛。然而，高能量的貝他-射線會經由一種稱為 Bremsstrahlung 的過程，產生次級(secondary)放射之 X-射線。因此必須使用低密度之屏蔽材料，例如塑膠玻璃(plexiglass)、留塞特玻璃(lucite)、塑膠、木材或水。在屏蔽 ^{32}P 之貝他-射線時，產生 $\lambda = 0.1175 \text{ nm}$ 的 X-射線光子。計算 X-射線光子的能量，用 eV 表示。
- 求放射性活性為 0.10 Ci 之 ^{32}P 的質量。(1 Ci = 3.7×10^{10} 蛻變/s).
- 某樣品含有 ^{32}P 和 ^{33}P 放射性同位素，最初的活性為 9136.2 Ci。若經過 14.3 天後，活性降為 4569.7 Ci，計算最初樣品中 $^{32}\text{P}/^{33}\text{P}$ 的比值。

問題24 酵素與基質的相互作用

在生物系統中，酵素或受體是很常見的蛋白質，而此受體可同時與多個配位基或基質結合。第一個配位基的結合通常會影響第二個配位基的結合，無論是正面或是負面的影響。假設有一個蛋白質 P 可以與兩個不同的配位基 L 和 MH^+ 結合，如下圖所示。

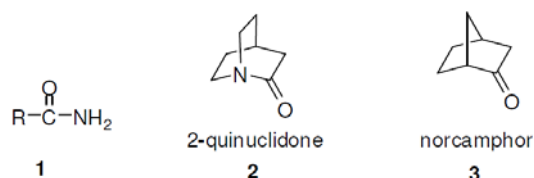


為了簡單起見，假設酵素和這兩種配位基的結合是相互獨立的，也就是說第一個配位基的結合不會改變第二個配位基的結合常數（複合物的形成常數）。

- 將相同體積 $100\ \mu\text{M}$ 的配位基 L 和 $100\ \mu\text{M}$ 蛋白質 P 混合在 pH 值為 9.50 的緩衝溶液。形成常數 $K_f(\text{P-L}) = 2.22 \times 10^4$ 。請算出在此溶液中所有種類的莫耳濃度。並求出蛋白質 P 與配位基 L 複合占多少百分比？
- 配位基 M 有一個自由的胺基，並且只有質子化的形式，即 MH^+ ，可與蛋白質 P 結合。求在 pH 值為 9.50 時，有多少百分比的配位基 M 會被質子化？ $\text{pK}_a(\text{MH}^+) = 10.00$ 。
- 將相同體積 $100\ \mu\text{M}$ 的配位基 M 和 $100\ \mu\text{M}$ 的蛋白質 P 混合在 pH 值為 9.50 的緩衝溶液。請算出在此溶液中所有種類的莫耳濃度。並求出蛋白質 P 與配位基 MH^+ 複合占多少百分比？ $K_f(\text{P-MH}^+) = 5.26 \times 10^5$ 。
- 在 pH 值為 9.50 的緩衝溶液下，混合 $100\ \mu\text{L}$ 的 $100\ \mu\text{M}$ 蛋白質 P、 $50\ \mu\text{L}$ 的 $200\ \mu\text{M}$ 配位基 L 和 $50\ \mu\text{L}$ 的 $200\ \mu\text{M}$ 配位基 M。問蛋白質 P 與 (i) L (ii) MH^+ (iii) L 與 MH^+ 複合占多少百分比？並算出在此溶液中所有種類的莫耳濃度。

問題25 醯胺

醯胺在化學與生物方面屬於最基本的官能基團之一。典型非環狀的醯胺如 (1) 屬於平面且是穩定的化合物，但環狀的醯胺（橋頭內醯胺）則是屬於不穩定的化合物。



2-Quinuclidone (2) 是一個典型的橋頭內醯胺化合物，它非常不穩定，主要是因為氮上的孤對電子與羰基彼此的排列不恰當導致出現了 π -interaction 的作用因此。其中的醯胺基的性質則類似胺基的性質，此特性可由它容易形成鹽類得知。2-Quinuclidone (2) 的四氟硼酸鹽可經六個步驟的有機合成而製成，它是從 norcamphor (3) 開始，最後的步驟則經由疊氮-酮基施密特反應 (azide-ketone Schmidt reaction) 而結束。

- 當純的鏡像異構物 norcamphor (3) 與 *m*-chloroperbenzoic acid (*m*-CPBA) 反應會得到化合物 A 與 B，化合物 A 為產率 78% 的主產物，而第二個異構物 B 則為次產物。化合

物 A 會與氫化鋁鋰 (lithium aluminum hydride) 反應時會形成化合物 C；而化合物 B 則會被還原成無旋光性的化合物 D。請畫出化合物 A、B、C 與 D 的結構，並在化合物 A、B、C 與 D 上的手性碳原子標出其絕對構形 (*R/S*)。

b) 化合物 C 與 1 當量的 TsCl (tosyl chloride) 反應時會得到化合物 E，之後與 1 當量的 NaN₃ 在二甲基甲胺中反應而形成化合物 F。請畫出化合物 E 與 F 的結構。



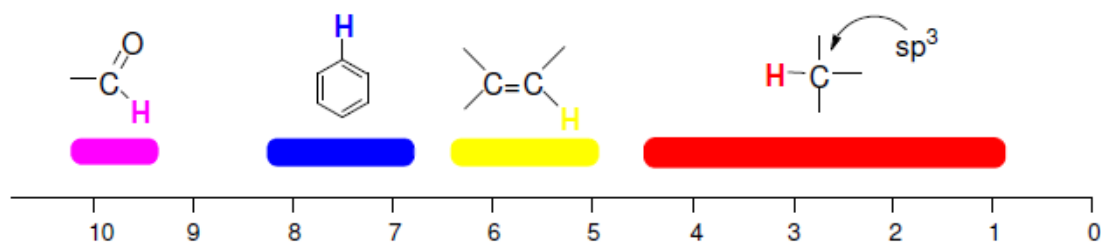
c) 化合物 F 可被 PCC (pyridinium chlorochromate) 氧化成屬於目標物的前驅物 G。最後，化合物 G 可與氫氟酸-三氟化硼 (HBF₄) 反應後，產生並分離出主產物屬於四氟化硼的鹽類的化合物 H。此外，另一個異構物 I 則為次產物。畫出化合物 G、H 與 I 的結構。



問題 26. 核磁共振光譜學

¹H-NMR 氫原子的核磁共振光譜學

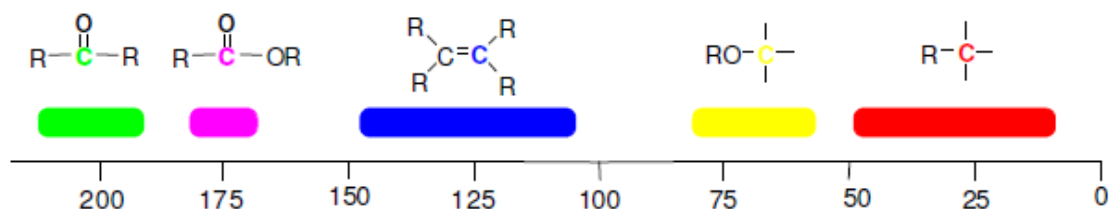
¹H-NMR 氫原子的核磁共振光譜可以辨別有機分子中的氫原子。根據吸收訊號或特徵峰的位置 (化學位移)，以及訊號的分裂型態，氫原子的鍵結種類和方式就可以被辨識出來。一些常見而典型的氫原子共振如下圖。



典型官能基的氫譜共振範圍 (單位：ppm)

¹³C-NMR 碳 13 原子的核磁共振光譜學

¹³C-NMR 碳 13 原子的核磁共振光譜類似 ¹H-NMR 光譜，可用來辨別有機分子中的碳原子。化合物的 ¹³C-NMR 光譜訊號 (以單峰的方式呈現) 的數目代表不同種類的碳的數目。所有種類的碳 (一級碳，二級碳，三級碳，四級碳) 訊號的相對強度大致上是相同的。一些典型的碳原子共振如下圖。



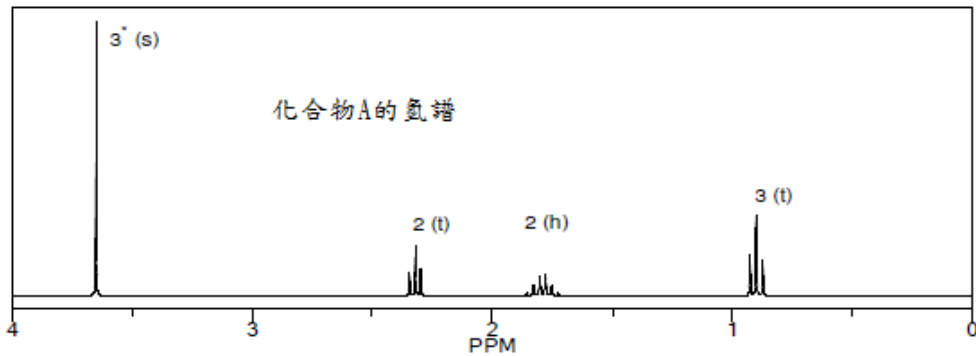
典型官能基的碳譜共振範圍 (單位：ppm)

現有六個結構異構物且其分子式均為 C₅H₁₀O₂ 的化合物 (A, B, C, D, E 和 F) 描述如下。

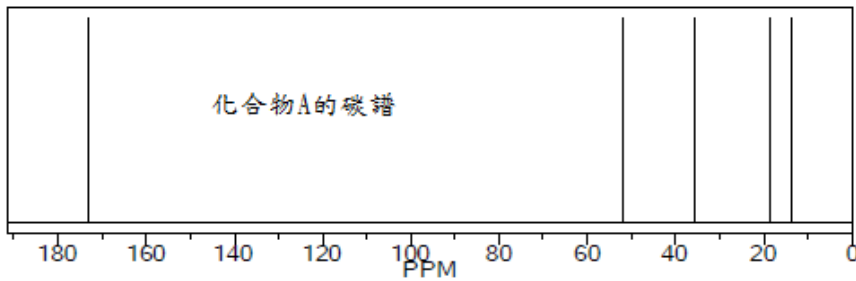
- 所有化合物均不具支鏈。
- 所有異構物的紅外線光譜都沒有 O-H 的吸收。

- 每一個化合物中，一個氧原子是 sp^2 -混成，另一個氧原子是 sp^3 -混成。
- 藉由上述的資訊，以及以下的 1H 和 ^{13}C 的光譜分析，辨識出所有異構物的結構
縮寫：s = 單重峰，d = 雙重峰，t = 三重峰，q = 四重峰，qui = 五重峰，h = 六重峰。

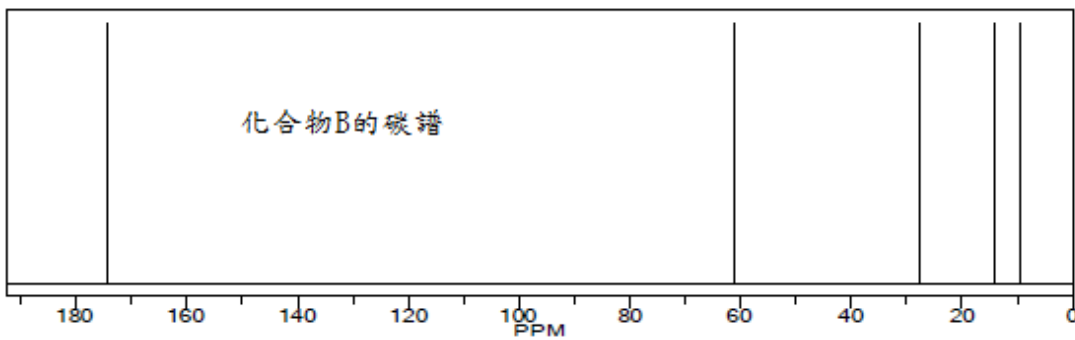
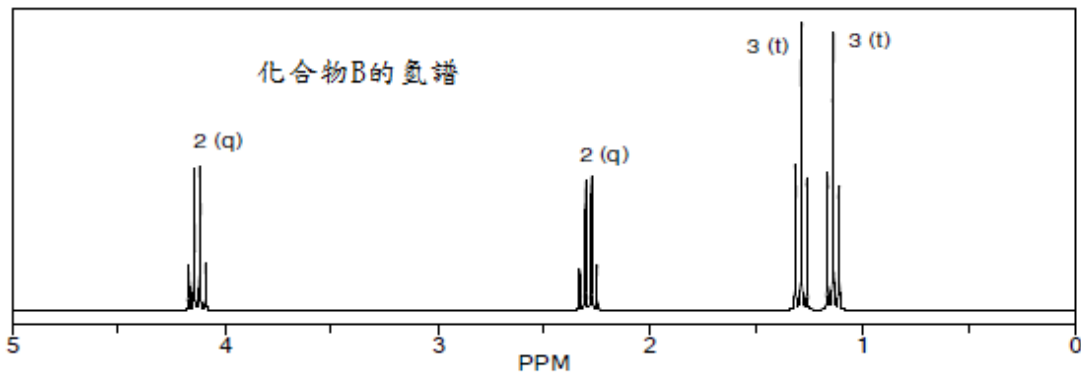
化合物 A



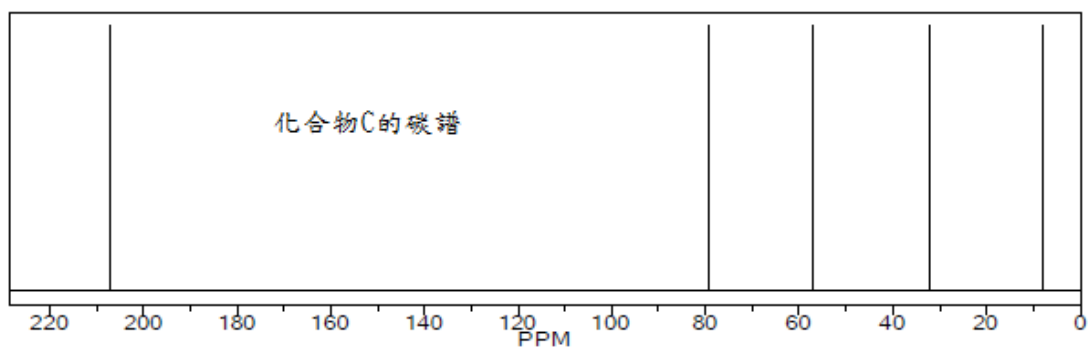
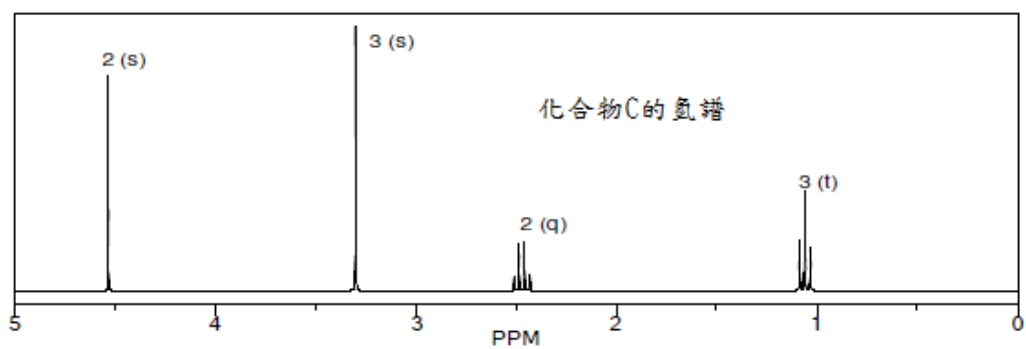
*) 訊號上的數字表示共振的原子核數



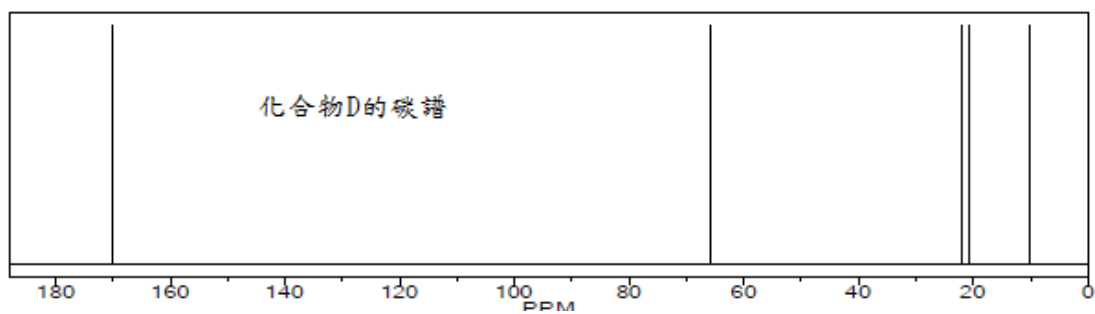
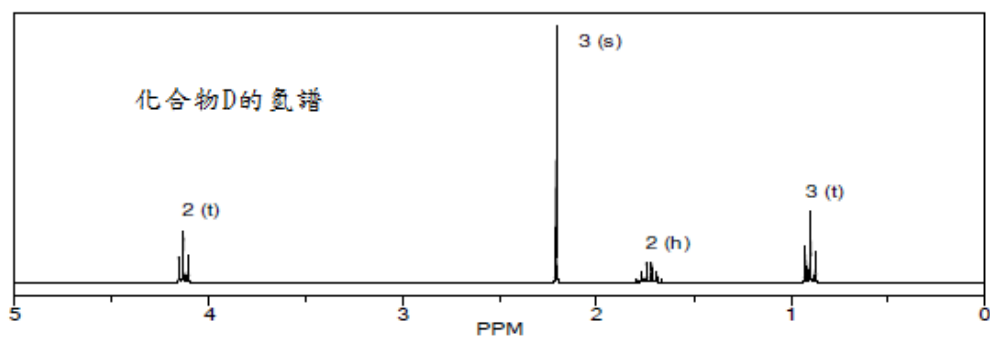
化合物 B



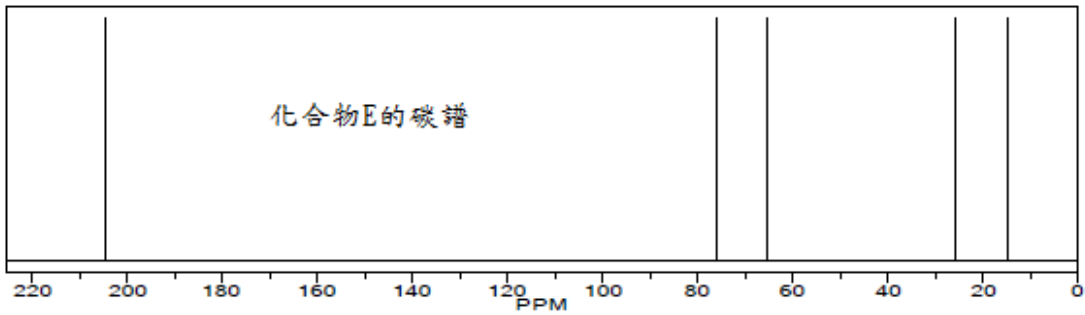
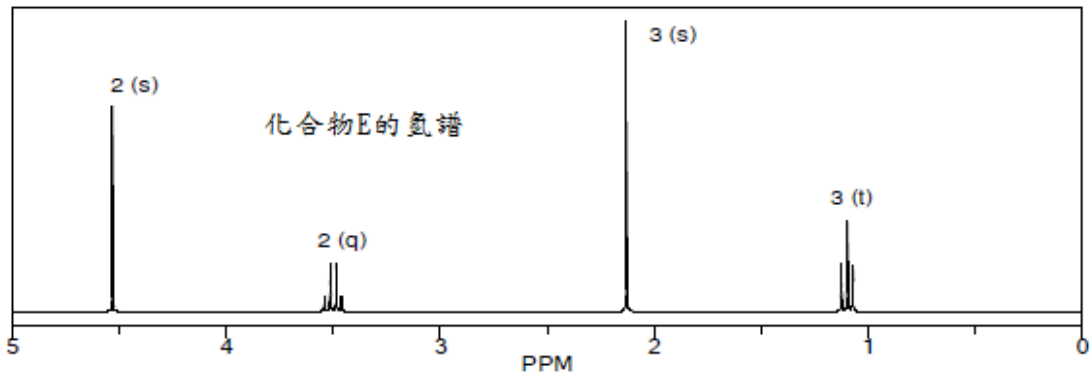
化合物 C



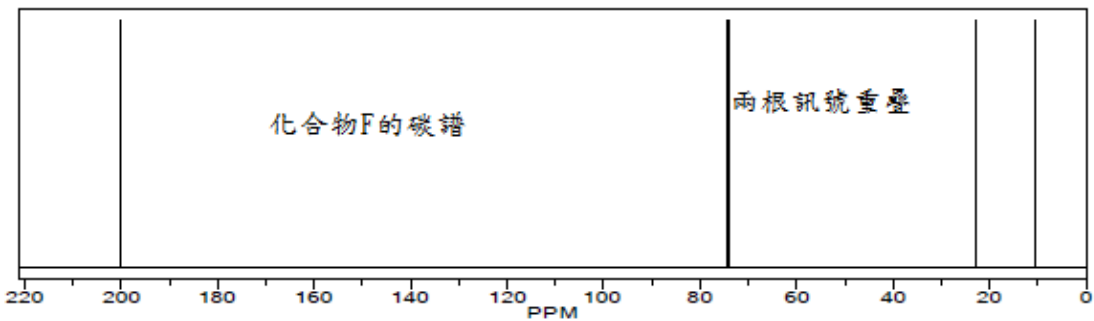
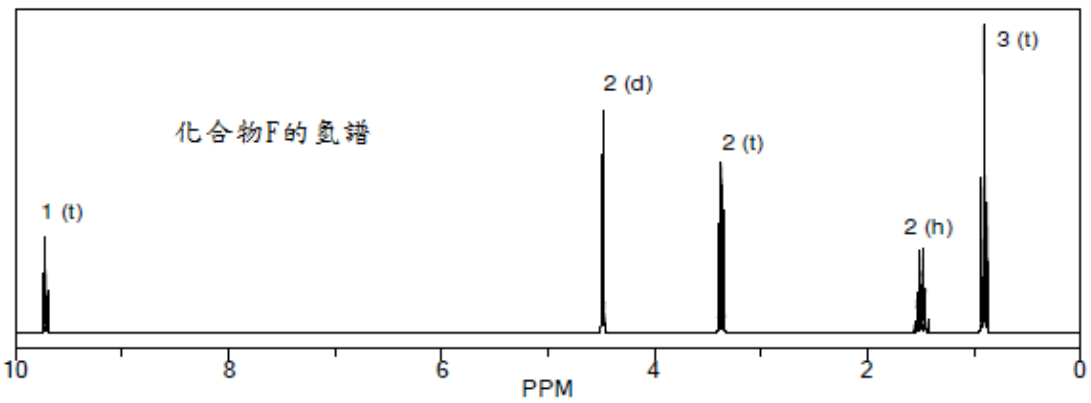
化合物D



化合物E



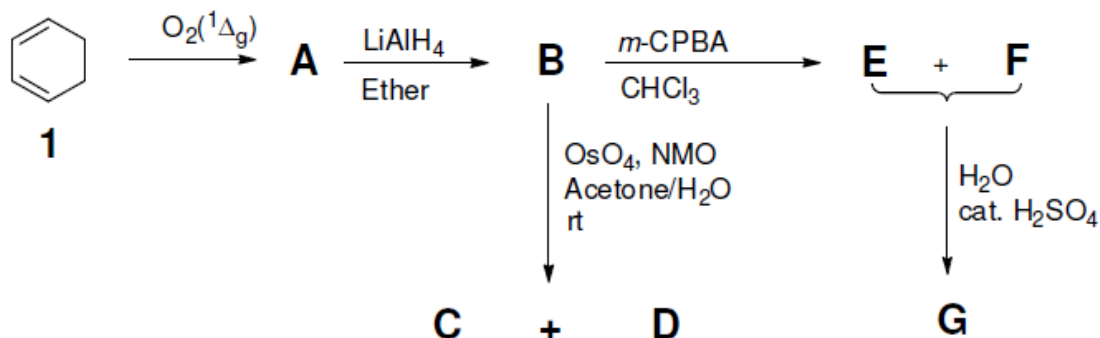
化合物F



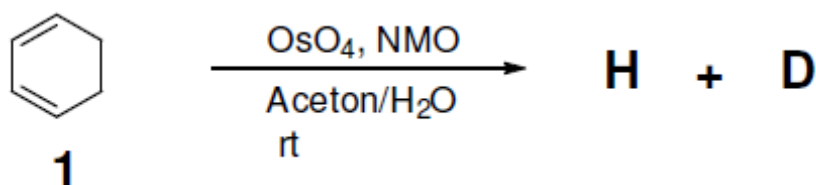
問題 27. 環醇

環醇類(cyclitols)的化合物由於具不同的生物活性，並可作為許多合成的中間體，近來已吸引許多人的注意。多羥環己烷像是 inositols, quercitols, 和 conduritols 皆屬於環醇類

家族。這些化合物存在不同數目的立體異構物，例如 inositols, quercitols, 和 conduritols 分別有 9, 16, 6 個可能的異構物。cyclohexa-1,3-diene (1) 是一個關鍵的化合物，可用來合成各種 cyclitols 的衍生物。各種 cyclitols 異構物的分子式為 $C_6H_{12}O_4$ ，全合成如下。

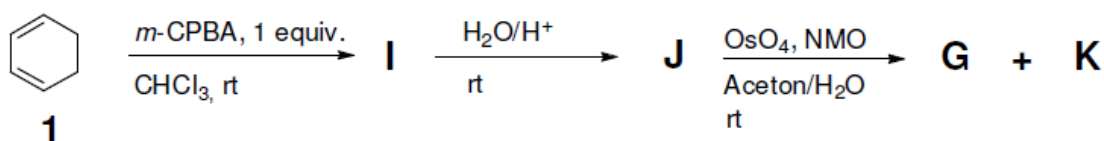


- 將 cyclohexa-1,3-diene (1) 與單態氧 (singlet oxygen, $^1\Delta_g$) 反應，在感光劑的存在下將氧氣分子照光可發生反應，產生不穩定的雙環化合物 A。將 A 與 $LiAlH_4$ 在乙醚中反應產生化合物 B，B 的 ^{13}C 譜有 3 個訊號，其中 1 個屬於在 sp^2 的區域。
 - 對 B 做 osmylation 反應，並加入過量的 NMO (超過 2 當量的 *N*-morpholine oxide)，室溫下於丙酮/水中進行反應，可得到異構物 C 與 D，且 C 為主產物。
 - 將 B 與間位的氯過氧苯甲酸 (*m*-chloroperbenzoic acid 簡稱為 *m*-CPBA) 進行氧化反應，得到非鏡像異構物 E 和 F，將混合物加入水以及催化量的硫酸，則得到唯一的化合物 G 為外消旋混合物，其分子式為 $C_6H_{12}O_4$ 。
- A. 畫出 A, B, C, D, E, F, 和 G 的結構，以劃線楔形符號 (dashed-wedged line notation) 的方式畫出其相對結構。
- B. 將 1 做 osmylation 反應，並加入過量的 NMO (超過 2 當量的 *N*-morpholine oxide)，室溫下於丙酮/水中進行反應，可產生非鏡像異構物的 H 和 D，且 H 為主產物。



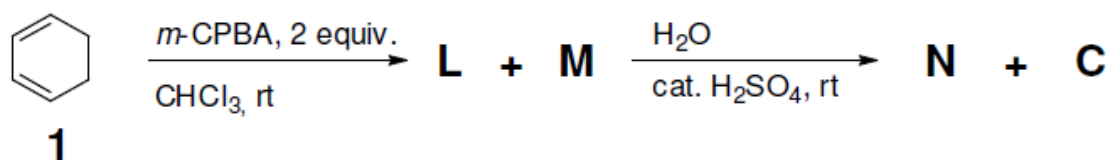
以劃線楔形符號 (dashed-wedged line notation) 的方式畫出 H 的結構。

- C. 將 cyclohexa-1,3-diene (1) 與 1 當量 *m*-chloroperbenzoic acid (*m*-CPBA) 反應得到單一產物 I，之後與水在催化量硫酸下反應可得到 J (沒有重組產物)。對 J 做 osmylation 反應，並加入過量的 NMO (超過 1 當量的 *N*-morpholine oxide)，室溫下於丙酮/水中進行反應，產生異構物 G 與 K。



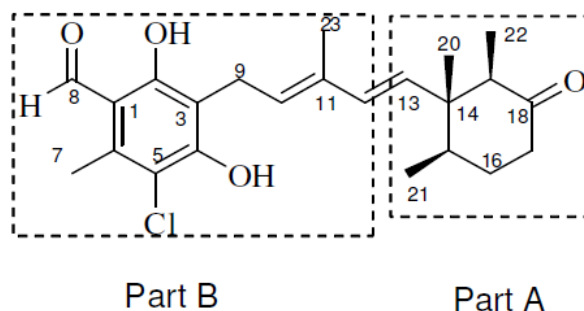
以劃線楔形符號 (dashed-wedged line notation) 的方式畫出 I, J, K 的結構。

- D. 將 cyclohexa-1,3-diene (1) 與 2 當量 *m*-chloroperbenzoic acid (*m*-CPBA) 反應，得到非鏡像異構物 L 和 M，將混合物 (L 和 M) 與水在催化量硫酸下反應得到混合物 N 和 C。



以劃線楔形符號 (dashed-wedged line notation) 的方式畫出 L, M, N 的結構。

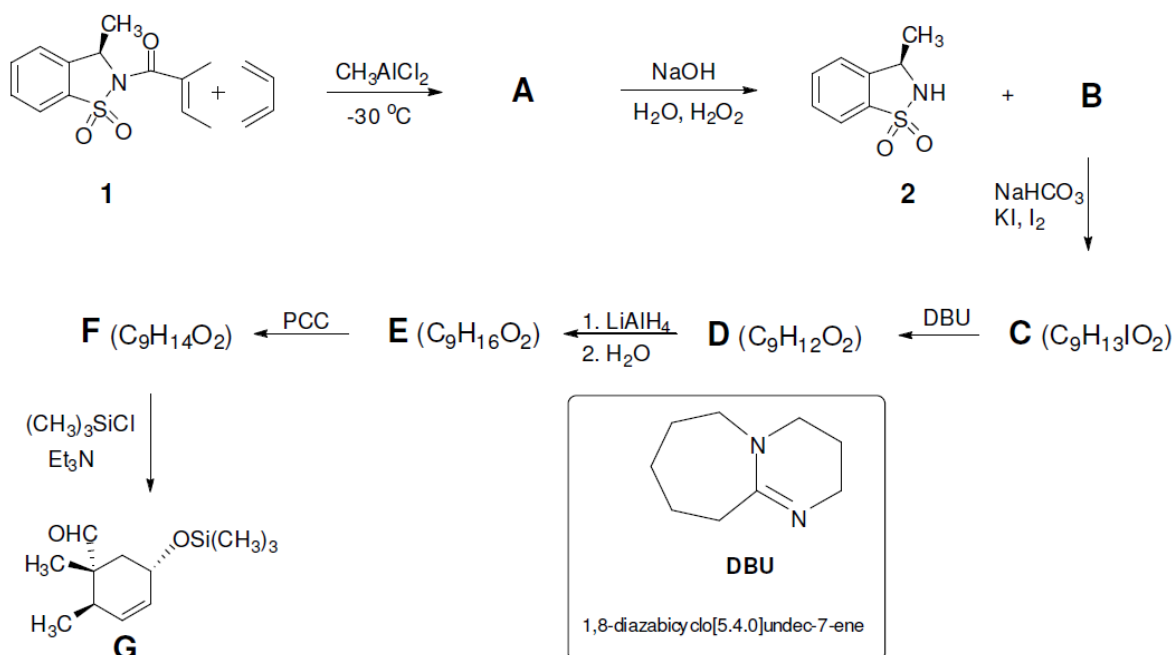
問題 28 抗病毒抗菌素 Ascochlorin (antiviral antibiotic)



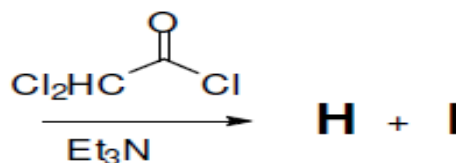
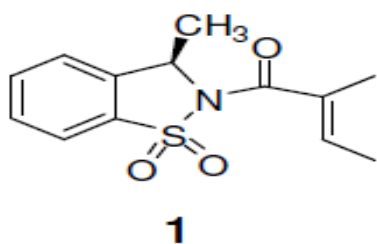
Ascochlorin 是一個從 *Ascochyta viciae* Libert 的多孔過濾材料發酵的清湯中所得到的一个抗病毒抗菌素。它对属于培养细胞中的病毒的生长有很强的抑制作用。这个抗生素的绝对立体组态已经由 X-ray 的绕射分析而测得。由于它具有高生物活性的特性，因此 Ascochlorin 家族的化合物已引起很多有机合成化学家的重视。

A 部分的合成 (合成 Ascochlorin 的右侧)

环己酮单元 (Ascochlorin 的右侧) 可应用 Diels-Alder 反应-[4+2] 的合环加成反应来合成。首先，1,3-butadiene 与掌性的 dienophile **1** 反应，可产生具有郑确的立体结构的环己酮单元合环加成产物 **A**。用碱水解 **A** 可得 sultam **2** 和掌性的羧酸 **B**。羧酸 **B** 可进行碘内酯化反应 (反应的起始步骤会先形成一个含碘离子架桥的中间产物) 而生成 δ -iodolactone **C**。将 **C** 与 DBU (一种非亲核性的碱) 反应后生成化合物 **D**。使用 LiAlH_4 还原 **D** 并水解得到二醇类化合物 **E**。之后使用氯吡啶 (pyridinium chlorochromate, 简称为 PCC) 进行选择性还原 **E** 而生成产物 **F**。随后使用 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 将羟基进行保护生成化合物 **G**。



除了應用
dienoph
氯乙醯
體混合



，例如，
與 2,2-二
同分異構

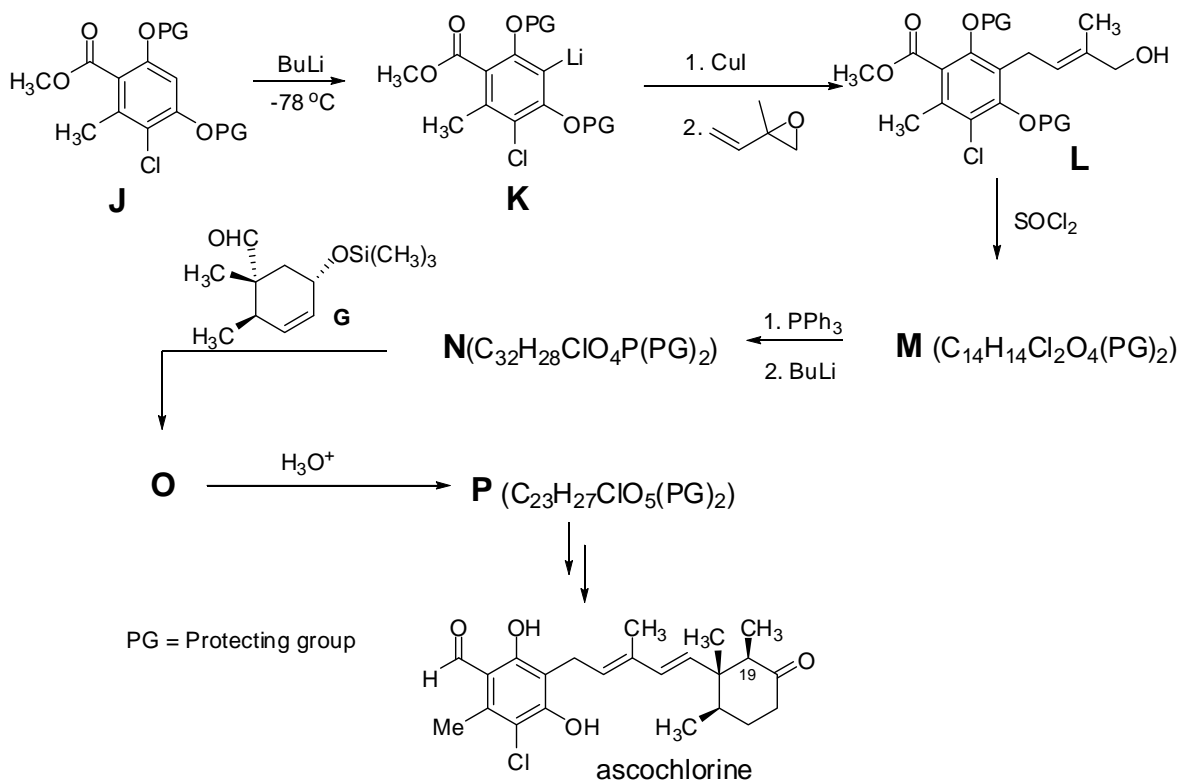
a) 畫出

b) 畫出使用 2,2-二氯乙醯(2,2-dichloroacetyl chloride) 反應物，而真正屬於此反應物的烯酮的結構。

c) 畫出 H 和 I 的結構。

B 部分的合成 (Ascochlorin 左側的合成)

為了達到合成左側分子(B 部分)的目的，首先使用具芳香性的化合物 J 當作起始物 (PG 是 OH 的保護基)。J 可和使用強鹼(丁基鋰 butyllithium, BuLi)形成鋰化合物 K。將此中間產物和碘化亞銅(copper(I) iodide)反應後，接著在和環氧化物得到化合物 L。將化合物 L 和 thionyl chloride (SOCl₂) 反應時生成化合物 M。為了結合 A 部分和 B 部分，擬應用 Wittig 類型的反應來達成目標。首先，化合物 M 與三苯基磷(triphenylphosphine PPh₃)反應的產物與 BuLi 反應後得到屬於 Wittig 類型的中間產物 N。最後的偶合反應是使用 N 與醛 G 進行反應而生成化合物 O，此時，已具有屬於 Ascochlorin 的主要架構了。為了移除保護基(CH₃)₃Si，化合物 O 可用稀酸溶液處理而得到化合物 P。最後，Ascochlorin 的合成可經由五個步驟來完成。



a) 提出將 K 轉換為 L 的反應機構。

b) 畫出化合物 M, N, O, 和 P 的結構。

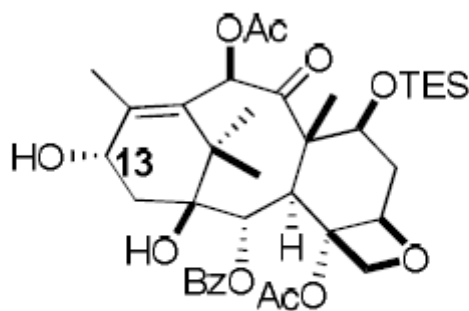
c) 從化合物 P 來完成合成 ascochlorin 的五個步驟：

- i) 將屬於環己烯上的氧化氫氧基進行氧化。
- ii) 引進甲基到 19 號碳上(不用擔心正確的立體化學)。
- iii) 將芳香環上的酯基轉換為醛。
- iv) 環己酮單元上的 α,β -不飽和雙鍵進行選擇性的還原。
- v) 用 Bu_4NF 達成去保護基(PG)的目的。

寫出步驟 i, ii, iii 所使用的試劑。

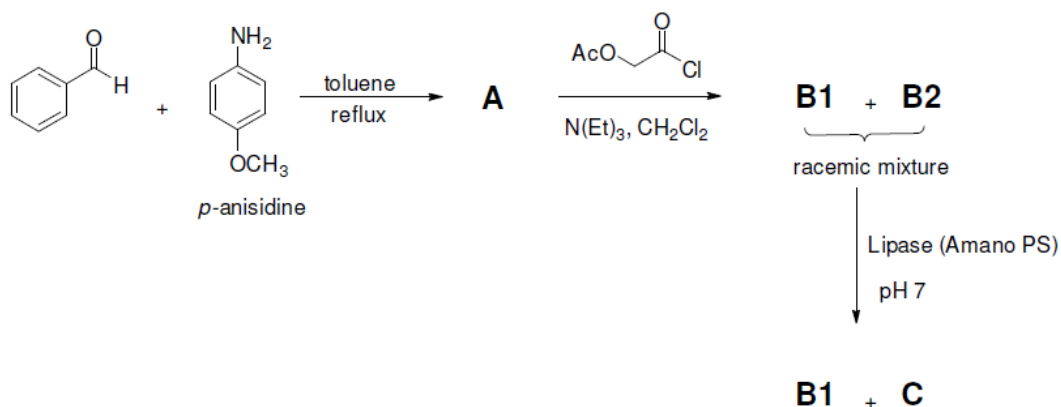
問題 29 非環狀的 β -氨基酸

近年來，非環狀的 β -氨基酸 (acyclic β -amino acids) 特別引起大家的注意，由於此化合物可用來合成具重要潛能的藥物，如 Taxol (紫杉醇) 及其類似物 Taxotere (多西紫杉醇)，兩個均被認為是化療癌症的重要化合物。紫杉醇的唯一來源是太平洋紫杉樹的樹皮，*Taxus brevifolia*，但紫杉醇的含量卻相當低。為克服這種供應上的問題，化學家一直致力於其半合成的研究。這些方法包括，將側鏈偶合至更容易獲得的 Baccatin III 衍生物中的 13 碳上的羥基，Baccatin III 的衍生物結構如下圖，它亦可從紅豆杉屬植物的針葉(如 *Taxus baccata*) 中以較高的產量被提煉出來。



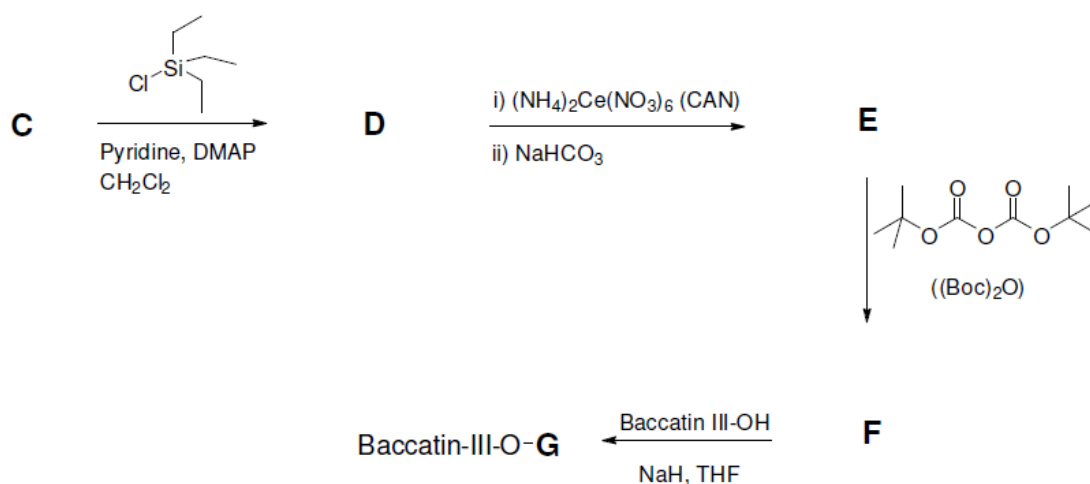
Baccatin III derivative

a) 屬於消旋的側鍊的合成，首先是使用苯甲醛 (benzaldehyde) 及對-氨基苯甲醚 (*p*-anisidine) 在甲苯中迴流，可獲得化合物 A。接著將化合物 A 在三乙基胺 (triethylamin) 的存在下與乙酰基乙酰氯 (acetoxyacetyl chloride) 反應，得到分子式皆為 $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_4$ 的外消旋的環狀化合物 B1 及 B2。此外消旋混合物 B1 及 B2 是使用 Lipase (Amano PS) 經由酵素分離法來分離。Lipases 是一種眾所皆知可將酯鍵水解的生物催化劑。在消旋混合物中，酵素只會選擇性的水解某一對掌性異構物。水解後，可將 B1 (未反應的掌性異構物) 和 C (水解的產物) 分離。B1 的絕對組態為 3R, 4S，反之，C 則為 3S, 4R。



畫出 A, B1, B2 和 C 的正確立體結構。

b) 化合物 C 的水解單體中的氫氧基可用 triethylsilyl chloride 在吡啶 (pyridine) 和 4-甲基氨基吡啶 (4-dimethylaminopyridine 簡稱為 DMAP) 下進行保護而得到化合物 D。接著化合物 D 和二銨根六硝酸根四價鈰離子 (cerium(IV) ammonium nitrate 簡稱為 CAN) 一種可氧化裂解氮-芳基鍵的試劑反應後再使用 NaHCO_3 中和反應，得到化合物 E。再用 bis(*tert*-butyl)dicarbonate ($(\text{Boc})_2\text{O}$) 來保護 β -lactam *N*-unit 可獲得化合物 F。最後一步，在 THF 溶液中，使用 NaH 來促成 Baccatin III 衍生物和化合物 F 進行偶合反應。

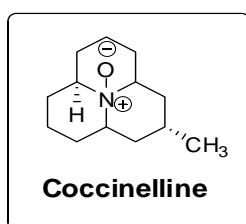


畫出 D, E, F, 和 G 的正確結構。

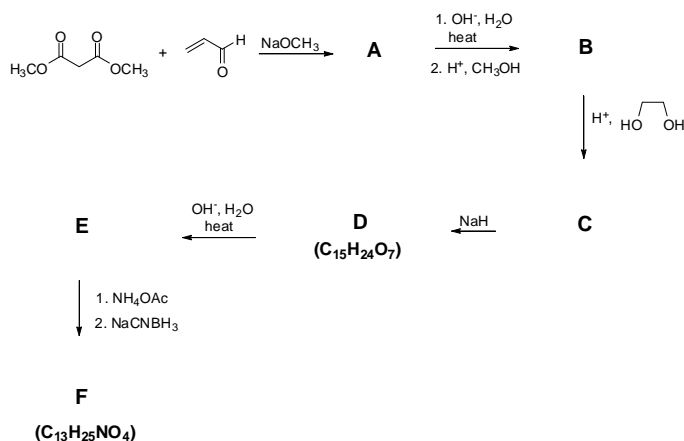
問題 30 瓢蟲的生平



在大自然中，已經有許多種類的瓢蟲（瓢蟲科）為人們所熟知，它們除了嬌小可愛之外，亦可發揮控制有害的昆蟲的數量的應用，有益於生態作用的角色。當它們受到干擾或驚嚇時，會由體表的孔縫噴射出液體以作為有效的防禦作用，此過程稱之為“反射性噴血”。這種液體已經被純化、鑑定出來，並命名為 coccinelline。coccinelline 的結構如下圖。

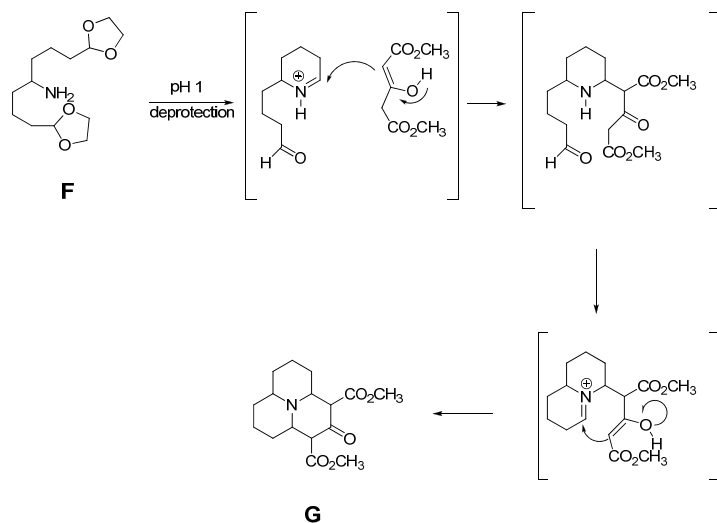


- a) 在實驗室合成 coccinelline 方面，已有許多容易獲得常被使用且的起始物可供選擇。本反應是在使用甲醇鈉及雙甲基丙二酸酯和丙烯醛反應後得到化合物 A。接著，將化合物 A 置於鹼性的加熱後，接著在甲醇溶液中以及酸性的條件下進行酯化反應，產生化合物 B。化合物 B 的 C-13 核磁共振光譜中，出現兩支在 170 至 200ppm 左右的吸收峰。隨後在微酸性的條件下，化合物 B 和乙二醇進行反應後可得到化合物 C，而化合物 C 在氫化鈉存在下，可進行自身縮合反應而得到化合物 D，化合物 D 再進行脫羧基反應後得到化合物 E。在接下來的步驟中，化合物 E 會先與醋酸氨進行化學反應後，之後再用氰基硼氫化鈉 (NaCNBH₃) 進行還原作用。此步驟中產物 F 是由 E 經由還原性的胺化而成。

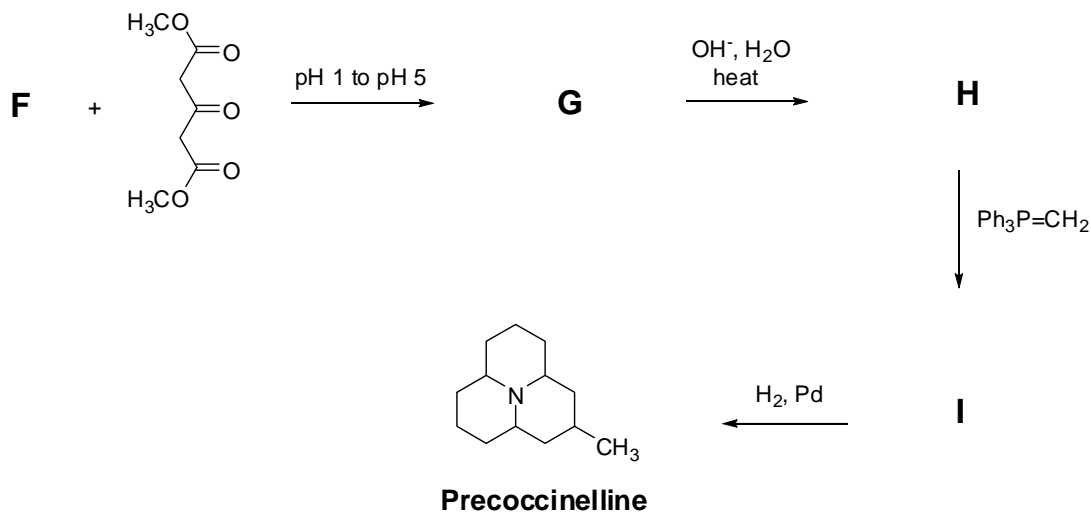


- a) 畫出 A, B, C, D, E, 和 F 的結構
- b) 在下個部份的合成中，化合物 F 先在 pH 值為 1 的條件下做去保護基的動作之後，再將 pH 值調整到 5，然後再加入容易進行烯醇化反應的 1, 3-二甲酸乙酯丙酮。此步驟之結果可分

離出三環化合物 **G** 為惟一的產物。畫出化合物 **G** 之結構並推測合成化合物 **G** 的合理的反應機構。(提示：在進行去保護基的動作後，會形成亞胺離子，然後再和烯醇化的 1,3-二甲酸乙酯丙酮反應)



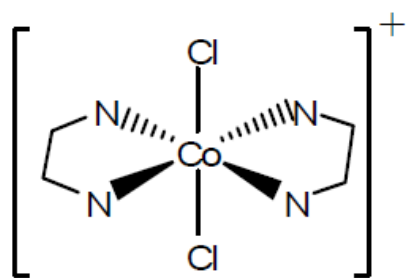
c) 最後的合成步驟中，包含了在鹼性條件下化合物 **G** 進行脫羧基反應而得到化合物 **H**。化合物 **H** 的 C-13 核磁共振光譜中，會出現一支在 200ppm 左右的吸收峰。將化合物 **H** 與亞甲基三苯基磷作用後產生化合物 **I**。隨後將化合物 **I** 進行氫化反應後可得到前驅物 precoccinelline。最後一個步驟是將前驅物 precoccinelline 加入間-氯過氧苯甲酸 (*m*-CPBA) 進行氧化後反應便可得到 coccinelline。



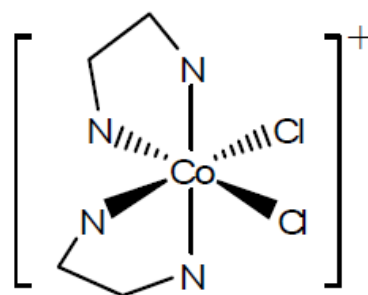
畫出化合物 **H** 和 **I** 的結構。

實作問題 31 合成鈷錯合物：反式-[Co(en)₂Cl₂]Cl 及其酸水解之反應動力學

錯合物的幾何異構物是配位基圍繞中心原子之排列不同造成的。幾何異構物通常具有獨特的物理和化學性質。鈷八面體的順式和反式異構物是著名的例子。Co(III)離子的鈷錯合物的幾何異構物都有足夠的穩定度。例如，[Co(en)₂Cl₂]⁺ 可以是順式或反式如下圖所示。乙二胺(en)是一個雙牙基，其中兩個氮都和金屬鍵結。順式的錯合物是暗紫色，反式錯合物是綠色的

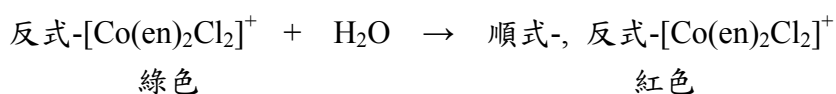


反式



順式

在低濃度時，綠色的反式錯合物 $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ 會進行一級反應的酸水解，產生紅色的順，反異構物混合物，反應如下所示



在這個實驗中，將合成反式錯合物的氯鹽，並測量其酸水解反應之速率常數。

藥品及試劑

乙二胺 (en) $\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$, 10% (v/v)

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$\text{HCl}(\text{aq})$, 濃鹽酸

$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$, $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

器材和玻璃器皿

- 蒸發皿
- 蒸氣浴
- 燒杯，25 mL (2)
- 加樣器，10 mL
- 攪拌棒
- 量筒，25 mL
- 紫外可見光分光光度計
- 比色槽

A. 合成反式- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$

1. 在通風櫥中，到5.0 mL的水於蒸發皿內，用來溶解1.6 g 的 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。
2. 再加入9.0 mL的10% v/v乙二胺(en)溶液到蒸發皿內。
3. 將蒸發皿放在蒸汽浴上，並攪拌40分鐘，需要時可加入一點熱水，以保持溶液體積不變。
在這個過程中， Co^{2+} 會被氧氣氧化成 Co^{3+} ，因此攪拌是要促進氧氣在溶液中的溶解度。
4. 加入10 mL 濃鹽酸溶液，繼續加熱攪拌（不加水），直至有細小的晶體形成。
5. 將晶體繼續在蒸氣浴上加熱至乾燥，以除去 H_2O 和 HCl 。
6. 稱重並計算產量。

B. 反式-[Co(en)₂Cl₂]Cl之酸水解動力學

1. 加5.0 mL的水在試管中，用以溶解0.10 g的反式-[Co(en)₂Cl₂]Cl。
2. 用吸管取約 2 mL的溶液到比色槽，用光譜儀測量並記錄溶液在620 nm處的吸光度，此步需技術員幫忙。在下表中t₀ 處寫下測量值A₀，並在min寫下0.0。
3. 秤 0.20 g 的反式-[Co(en)₂Cl₂]Cl 於燒杯中，加入10.0 mL，1.0 M的硫酸溶液到燒杯中。
4. 用吸管取約 2 mL的溶液到比色槽，用光譜儀測量並記錄溶液在620 nm處的吸光度，此步需技術員幫忙。大約每10分鐘測量並記錄一次，直到90分鐘。在下表中t_i 處寫下測量值A_i，並在min寫下時間。

次	Min	吸光度
T ₀	0.0	
T ₁		
T ₂		
T ₃		
T ₄		
T ₅		
T ₆		
T ₇		
T ₈		
T ₉		
T ₁₀		

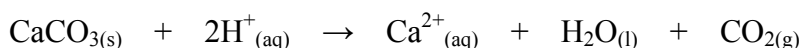
數據處理

A. 1. 計算合成反式-[Co(en)₂Cl₂]Cl的產率。

- B. 1. 以時間對吸收度之對數作圖
2. 從圖估計一級反應速率常數。
3. 為什麼吸光度值可直接用於濃度。

實作問題 32 鈣鹽之分析

自然界中有多種常見的鈣鹽，例如碳酸鈣，氯化鈣和硫酸鈣。不同於碳酸鈣和硫酸鈣，氯化鈣易溶於水。碳酸鈣與質子酸反應則會放出二氧化碳：



在這個實驗中，將根據溶解度、以及碳酸鈣和強酸的反應來判斷一混合鈣鹽的組成。

藥品及試劑

- 鈣鹽的混合物：CaCO₃佔重量之40.0%，CaCl₂, 5.0% 及 CaSO₄, 55.0%（任何混合物都可以使用。樣品和鹽酸的數量可以調整，視所需二氧化碳氣體的量。）
- HCl(aq), 3.0 mol·L⁻¹

- NaCl
- 丙酮，(Acetone) CH_3COCH_3

器材和玻璃器皿

- 器材裝置如圖 32-1
- 冰浴
- 吸量管，10 mL
- 有刻度的玻璃試管，25 mL
- 漏斗
- 濾紙
- 攪拌子
- 攪拌器
- 橡皮塞

A. 準備冰浴

1. -5°C 的冰浴需加足夠量的鹽到約300 mL冰-水浴中； -10°C 的冰浴需將足夠量的鹽加到300 mL的純冰浴中。

B. 與鹽酸反應

1. 在通風櫥中組裝實驗裝置如圖32-1。確定有刻度的玻璃試管已固定好，同時也用聚乙烯管將其連接到舒倫克(Schlenk)瓶。

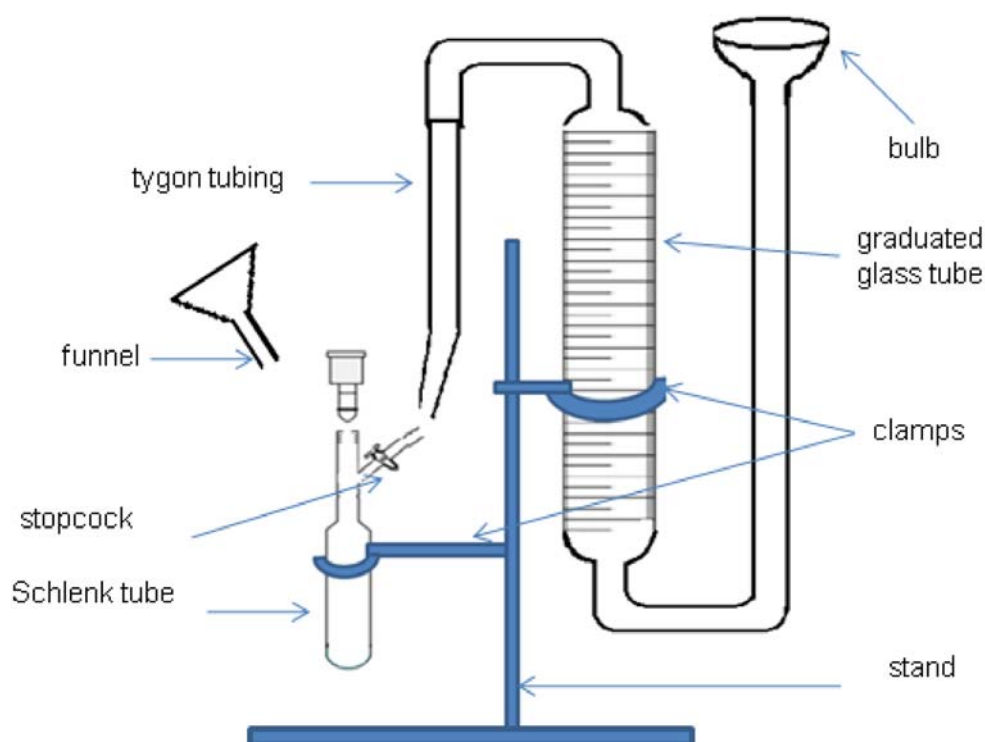


圖32-1測量反應產生之氣體裝置。

2. 將水由右側開口倒入，至有刻度的玻璃試管加滿水。
3. 將玻璃瓶的混合鹽類精準的取1.00 g，從漏斗倒入的舒倫克瓶中。再將攪拌子加入舒倫克瓶中。
4. 用3-4 mL的水沖洗漏斗，確定所有的樣品都進入舒倫克瓶。
5. 將舒倫克瓶的底部浸泡在冰浴中，使內部水結凍。

6. 再加10.0 mL of 3.00 mol·L⁻¹的HCl溶液進入舒倫克瓶，用橡皮塞將舒倫克瓶塞住。
7. 調整右側開口球的高度，讓水位到玻璃試管之刻度為零。
8. 打開舒倫克瓶連接玻璃試管之開關，並移除冰浴。
9. 當舒倫克瓶內的冰塊融解時，鹽酸會與CaCO₃迅速反應並放出CO₂氣體。此時要快速攪拌溶液。
10. 等到玻璃試管內水的位置沒有太多的變化，且看不出還有更多氣體產生時，記錄產生氣體的體積。
11. 打開舒倫克瓶並過濾其中溶液。先用蒸餾水清洗固體，再用丙酮沖洗。將濾液倒入廢酸容器。
12. 記錄乾燥硫酸鈣之質量。

數據處理

1. 計算產生二氧化碳氣體的莫耳數。（必須考慮鹽酸溶液在此實驗溫度下的蒸氣壓）。
2. 計算反應用掉之碳酸鈣量。
3. 計算樣品中硫酸鈣的重量百分比。
4. 計算碳酸鈣和氯化鈣在樣品中的重量百分比。
5. 討論可能的實驗誤差來源

實作問題 33 合成[二草酸銅]化鉀·2水合物(K₂Cu(C₂O₄)₂·2H₂O)及其分析

自然界中大量的銅和銅礦，使銅成為工業應用上經濟實惠的選擇。銅可能有3種氧化態，+1，+2，+3。然而大多數的銅化合物都為Cu²⁺，而Cu³⁺是最不穩定的形式。銅是過渡金屬，也會形成配位化合物。

在這個實驗中，[二草酸銅]化鉀·2水合物(K₂Cu(C₂O₄)₂·2H₂O)可由下列反應製得。



在配位化合物中草酸根配位子的數目，將由過錳酸鉀標溶液準滴定判斷。銅離子在配位化合物中的含量將由碘-硫代硫酸根滴定判斷。

藥品及試劑

- CuSO₄·5H₂O
- K₂C₂O₄·H₂O
- H₂SO₄(aq), 2.5 mol L⁻¹
- KMnO₄, 0.020 mol L⁻¹
- Na₂CO₃
- 稀醋酸，CH₃COOH
- KI
- Na₂S₂O₃, 0.020 mol L⁻¹
- 澱粉指示劑 (現配的 5% w/v)
- KSCN
- 乙醇，C₂H₅OH
- 丙酮，CH₃COCH₃

器材和玻璃器皿

錐形瓶, 250 mL (2)
燒杯, 50 mL (2)
漏斗
吸量管, 5 mL, 10 mL
量筒, 50 mL
滴定管 (2)
攪拌棒
攪拌子
冰浴
洗瓶
過濾紙
加熱器攪拌器

A. 合成化合物($\text{K}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

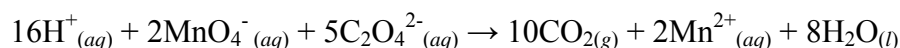
1. 溶解 4.1 g 硫酸銅水合物 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 到 8.0 mL 的水中，加熱此溶液到 90°C 。
2. 逐漸將此熱溶液，倒到含12.3 g 草酸鉀($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)，之35 mL溶液中（也是 90°C ），並且要一直攪拌。
3. 讓溶液冷卻到室溫，然後放入冰浴，冷卻至 10°C ，過濾固體，先用冰水沖洗，再用乙醇和丙酮沖洗。在 40°C 之空氣中乾燥一小時。
4. 將乾燥後的樣品稱重。

B. 測量合成化合物($\text{K}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)中草酸的含量

1. 秤約0.16-0.18 g，A步驟中合成的化合物（須準確的紀錄重量），並倒入 250-mL的錐形瓶中，加入25 mL的水用以溶解化合物。
2. 加入20 mL 2.5 M的硫酸並加熱溶液至約 80°C 。

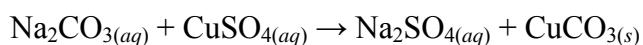


3. 用標準 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KMnO_4 溶液滴定，直至溶液的顏色變成粉紅色持續 1-2分鐘。記錄標準過錳酸鉀溶液的使用量。

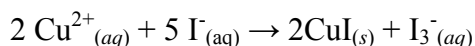


C. 測量合成化合物($\text{K}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)中的銅含量

1. 將固體碳酸鈉(Na_2CO_3)加到B-2中的溶液，直到出現沉澱。然後加入稀醋酸(10% w/v)，直到pH 5左右。最後，加入約1 g碘化鉀固體到溶液中。



2. 用標準 0.020 M硫代硫酸鈉溶液滴定產生的碘(I_3^-)，用現配的5% (w/v)澱粉溶液作為指示劑。若在滴定終點靠近時，加入1-2 g 之KSCN會有更清晰的滴定終點。

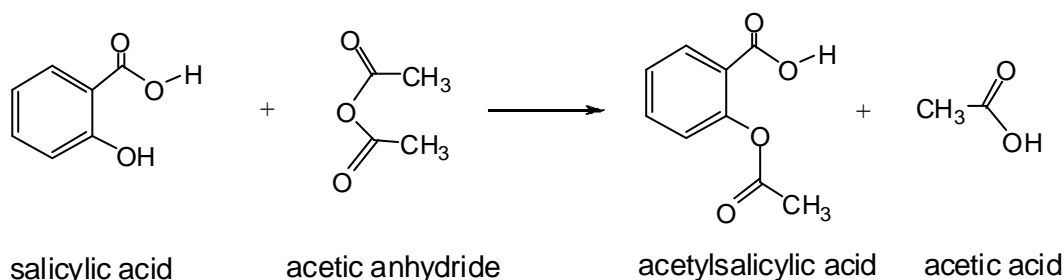


數據處理

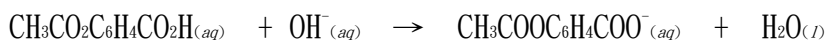
1. 計算合成 $(K_2Cu(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O)$ 之%產率。
2. 計算草酸在合成之 $(K_2Cu(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O)$ 中的重量%。比較實驗值與理論值。
3. 寫出涉及所有銅含量測定之氧化還原反應
4. 計算合成的 $(K_2Cu(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O)$ 中，銅的重量%。比較實驗值與理論值。

實作問題 34 阿斯匹靈的合成與分析

阿斯匹靈(乙醯柳酸)是一個同時具有機酯和有機酸的化合物。它已被廣泛的使用在藥物上，像是止痛劑和退燒藥。通常阿斯匹靈是由水楊酸和醋酸酐(乙酸酐或乙酐)反應而製成，其反應式如下：



通常所產生的阿斯匹靈可利用強鹼如氫氧化鈉經由滴定的步驟來決定其含量。



然而，酯類的阿斯匹靈很容易水解，當使用強鹼來進行滴定分析時，由於在鹼性條件下，因為阿斯匹靈會水解，常造成出現錯誤的分析結果。所以，必須使用反滴定的方法來決定其含量。滴定时，第一步是溶液中的有機酸會被鹼如氫氧化鈉所中和。在此反應過程中，每一莫耳的阿斯匹靈的有機酸會被一莫耳的氫氧化鈉的鹼中和掉，亦即每消耗一莫耳的氫氧化鈉，同時也消耗掉一莫耳的阿斯匹靈。之後，阿斯匹靈/氫氧化鈉的水解反應會消耗掉另一莫耳的氫氧化鈉。因此，氫氧化鈉的使用量必須是阿斯匹靈含量的兩倍以上。之後，過量的氫氧化鈉再利用標準酸的溶液進行滴定分析，以決定阿斯匹靈的正確含量。這個實驗，首先是製備阿斯匹靈。之後，再利用反滴定法來測定其中酸的含量。

藥品和試劑

- 水楊酸， $CH_3CO_2C_6H_4CO_2H$
- 醋酸酐(乙酸酐和乙酐)， $CH_3C_2O_3CH_3$
- 磷酸， H_3PO_4 或濃硫酸， H_2SO_4
- 乙醇， C_2H_5OH
- 氫氧化鈉， $NaOH$ $0.50 \text{ mol} \cdot L^{-1}$
- 鹽酸， HCl $0.30 \text{ mol} \cdot L^{-1}$
- 酚酞指示劑

Substance	Phase	R Phrase	S Phrase
CH ₃ CO ₂ C ₆ H ₄ CO ₂ H	Solid	22 36 37 38 41 61	22 26 36 37 39
CH ₃ C ₂ O ₃ CH ₃	Liquid	10 20 22 34	26 36 37 39 45
H ₃ PO ₄	Concentrated	23 24 25 35 36 37 38 49	23 30 36 37 39 45
H ₂ SO ₄	Concentrated	23 24 25 35 36 37 38 49	23 30 36 37 39 45
C ₂ H ₅ OH	Liquid	11 20 21 22 36 37 38 40	7 16 24 25 36 37 39 45
NaOH(aq)	0.50 mol·L ⁻¹	35	26 37 39 45
HCl(aq)	0.30 mol·L ⁻¹	23 25 34 38	26 36 37 39 45

儀器和玻璃器材

- 燒杯，100 mL
- 錐形瓶，250 mL (2)
- 移液管 5 mL 和 10 mL
- 量筒，50 mL
- 滴管
- 攪拌棒
- 錶玻璃
- 漏斗
- 濾紙
- 布氏(陶瓷)抽濾漏斗
- 測熔點的毛細管
- 溫度計，110°C
- 熔點測定儀
- 洗瓶

A. 合成阿斯匹靈 (乙醯柳酸)

1. 首先精秤 3.00 克水楊酸置於 100mL 的錐形瓶中。
2. 加入 6mL 的醋酸酐(乙酸酐或乙酐)以及 4~8 滴的磷酸，之後充分搖晃溶液。
3. 將反應瓶置於 80~100°C 的熱水中加熱約 15 分鐘。
4. 加入 2mL 的冰水以完全分解乙酸酐，之後再加入 40mL 的水，最後冰浴冷卻。此時如果沒有晶體的產生、沉澱時，可用攪拌棒輕輕地刮錐形瓶的內壁以幫助晶體的產生。
5. 事先將濾紙秤重。利用布氏抽濾漏斗來分離晶體，之後用約 5°C 的冰水數毫升清洗晶體。
6. 接著進行再結晶，首先將固體移至燒杯中，再加入 10mL 的乙醇和 25mL 的溫水。
7. 用錶玻璃蓋住燒杯，當晶體開始形成時，將燒杯置於冰浴中以完成再結晶。
8. 重複步驟五，利用布氏抽濾漏斗進行抽濾以分離固體。
9. 將固體連同濾紙移至錶玻璃上，放入 100°C 的烘箱中烘乾一小時後秤重。

10. 測定產物的熔點以鑑定其純度。(純的阿斯匹靈熔點為 135°C)

B. 阿斯匹靈 (乙醯柳酸) 的定量分析

1. 使用 250mL 的錐形瓶，將 0.5 克的阿斯匹靈溶解在 15mL 的乙醇中。
2. 之後加入濃度為 0.5M 的氫氧化鈉水溶液 20mL。
3. 為了加快水解反應，加入兩三塊的沸石，然後將溶液置於熱水浴中加熱約 15 分鐘並偶爾輕輕搖晃錐形瓶。(注意：避免沸騰，因為樣品可能會分解)
4. 將冷卻樣品至室溫，加入 2~4 滴的酚酞指示劑。此時，溶液的顏色應該為淡粉紅色。假如溶液呈現無色時，則再加入 5mL 的 0.5M 氫氧化鈉水溶液，然後重覆 3 和 4 的步驟。
5. 記下 0.5M 的氫氧化鈉水溶液的總用量。
6. 用濃度為 0.3M 的鹽酸水溶液滴定含有過量鹼的溶液，直到淡粉紅色消失，而且溶液變成混濁為止。
7. 記下 0.3M 的鹽酸水溶液的用量。
8. 準備兩份新的樣品，重複進行(兩次)上述步驟的滴定。

處理數據

1. 計算所製備的阿斯匹靈的產率。
2. 計算在阿斯匹靈樣品中的乙醯柳酸的含量。
3. 用重量百分率的計算方式來表示阿斯匹靈的純度。

實作問題 35 利用碘滴定測量合金樣品中鐵和銅之含量

半成品合金是由基本金屬，如鋁，鎳或銅混合另一個或兩個具有較高比例的其他金屬所形成。半成品合金被廣泛使用於應用工業。在冶金廠，半成品合金添加到熔融金屬混合物中，以更改最終合金的成分使其具特殊性質，如化學特性、電機或機械性能等。

在這個實驗中，一樣品溶液中含溶解半成品合金所得知鐵、銅離子，需用兩階段的分析滴定法，測量鐵和銅之含量。首先讓鐵(III)離子與焦磷酸($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$)在酸性溶液下沉澱，然後銅(II)之含量可由間接碘滴定與標準鈉硫代溶液算出。

藥品及試劑

- 待測溶液 0.10 M (模擬溶解的合金樣品，含 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 離子，約 $4\text{-}6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)
- 硫代硫酸鈉標準溶液， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $0.050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- 焦磷酸鈉溶液， $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 5.0% (w/v)
- 鹽酸溶液， $\text{HCl}(\text{aq})$, $4.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- 碘化鉀溶液，KI, 10% (w/v)

- 澱粉溶液，5.0% (w/v)。

器材和玻璃器皿

- 滴定管，50 mL
- 量筒，50 mL
- 錐形瓶，250 mL (2)
- 吸量管，5 mL, 10 mL
- 表玻璃 (2)

A. 測量銅(II)離子

1. 用吸量管取10.0 mL的待測溶液到250 mL的錐形瓶中，加50 mL水並混合均勻。
2. 再加入20 mL，5.0% (w/v) 的焦磷酸、5.0 mL， $4.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 之HCl 和 40 mL，10% (w/v) 的KI 到瓶中。當加入焦磷酸時可能會有沉澱生成。
3. 用表玻璃蓋住錐形瓶，將之置於黑暗中約3-5分鐘，使白色沉澱生成。
4. 用標準 $0.020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定錐形瓶中的溶液，直到得到淡黃色的顏色。
5. 此時加入5 mL的澱粉指示劑(5%w/v)，繼續滴定，直至溶液的顏色從深藍色到乳白色。
6. 記錄使用硫代硫酸鈉溶液的體積。

B. 銅(II)和鐵(III)離子總量的測定

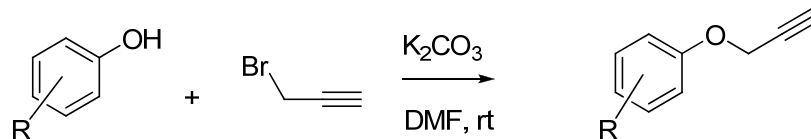
1. 用吸量管取10.0 mL的待測溶液到250 mL的錐形瓶中，加50 mL水並混合均勻。
2. 此實驗中只要加入2.0 mL， $4.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 之HCl 和 40 mL，10% (w/v) 的KI 到瓶中，並混合均勻。
3. 用表玻璃蓋住錐形瓶，將之置於黑暗中約3-5分鐘。可能會有少量的白色沉澱物。
4. 用標準 $0.020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定錐形瓶中的溶液，直到得到淡黃色的顏色。
5. 此時加入5 mL的澱粉指示劑(5%w/v)，繼續滴定，直至溶液的顏色從深藍色到乳白色。
6. 記錄使用硫代硫酸鈉溶液的體積。

處理數據和回答問題

1. 寫出滴定過程中所有的反應式。
2. 為什麼溶液要酸化?
3. 為什麼要在快要達到滴定終點時，才添加澱粉指示劑?
4. 計算 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 離子在待測溶液中的莫耳數?
5. 計算 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 離子之質量比。

實作問題 36 酚的丙炔化：1-nitro-4-(prop-2-ynyloxy)benzene 和 (prop-2-ynyloxy)benzene 的合成

在弱鹼的條件下，丙炔基可與酚類經由 S_N2 類型的反應生成產物。此產物可被當作進行 Huisgen



偶極環加成反應的受質。R: H, 4-nitro

在本實驗中，兩個平行而相似的實驗，其中一個是用酚，而另外一個則是用 4-硝基酚當作反應物，在相同的條件下來完成反應。兩個實驗都依下述的步驟經三小時後停止反應。

藥品和試劑

- 酚， C_6H_5OH
- 4-硝基酚， $4-NO_2C_6H_4OH$
- 丙炔基溴， $CH\equiv CCH_2Br$
- 甲苯， $C_6H_5CH_3$
- 二甲基甲醯胺， $(CH_3)_2NCHO$
- 碳酸鉀， K_2CO_3
- 乙酸乙酯， $CH_3COOC_2H_5$
- 庚烷， C_7H_{16}
- 乙醚， $C_2H_5OC_2H_5$
- 飽和食鹽水
- 無水硫酸鈉 Na_2SO_4

Substance	Phase	R Phrase	S Phrase
C_6H_5OH	liquid	24 25 34 R36/37/38.	28 45
$NO_2C_6H_4OH$	solid	<i>23 24 25 34</i>	<i>28</i>
$CH\equiv CCH_2Br$	liquid	11 20 25 36/37/38 63 67	16 26 28A 37/39
$C_6H_5CH_3$	liquid	11 20 48 63 65 67	16 25 29 33
$(CH_3)_2NCO$	liquid	20 21 36 61	45 53
K_2CO_3	solid	22 36 37 38	–
$CH_3COOC_2H_5$	liquid	11 36 66 67	16 23 29 33
C_7H_{16}	liquid	9 11 20 22	9 16 23 29 33
$C_2H_5OC_2H_5$	liquid	12 19 22 66 67	9 16 29 33

儀器和玻璃器材

- 圓底瓶，50 mL

- 移液管
- 磁石(攪拌子)
- TLC (使用 PF-254 的矽膠製成)
- UV-燈
- 管柱層析，厚壁管柱，用矽膠粉 60 填充。

實驗前準備。開始實驗前，預估那一種酚類進行反應時，反應速度較快。解釋其原因。

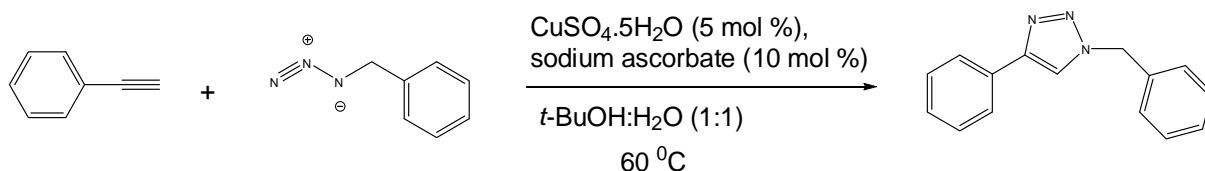
1. 取 1.0 mmol 的 4-硝基酚(或酚)放入已裝有 1.0mL DMF 的 50mL 圓底瓶中。在室溫下攪拌五分鐘後，再加入 1.2 mmol 的丙炔基溴(80%重，溶於甲苯中)和 1.2 mmol 的碳酸鉀。
2. 混合物在室溫下持續攪拌 3 小時，用 TLC 追蹤分析反應，直到反應完全結束為止。TCL 是用 Silica Gel PF-254 的材質所製成，在 UV 燈下可觀察到代表有化合物的黑點。TLC 的分析是使用乙酸乙酯：庚烷混合液(由 1:3 的比例配置而成)作為展開液。
3. 用 1.0mL 的水來稀釋反應的混合物，之後用 10.0mL 的乙醚萃取。再用 1.5mL 的飽和食鹽水洗滌有機溶液三次，然後用無水硫酸鈉除水。
4. 移去溶劑後，可獲得粗產物-苯基丙炔基醚，之後秤重。(產物為：
1-nitro-4-(prop-2-ynyloxy)benzene 或 (prop-2-ynyloxy)benzene)
5. 之後利用矽膠 60 來填充管柱，並用管柱層析法來純化粗產物。

數據處理

1. 計算出 4-硝基酚 and 1-nitro-4-(prop-2-ynyloxy)benzene 的 R_f 值。重複同樣的計算過程，計算出酚 and (prop-2-ynyloxy)benzene 的 R_f 值。
2. 計算所得 1-nitro-4-(prop-2-ynyloxy)benzene 固體的產率及所測的熔點。
3. 計算(prop-2-ynyloxy)benzene 的產率

實作問題 37 Huisgen 偶極環化加成反應：用銅(I)-催化三唑化合物的形成

“點擊化學”是最廣為流傳的化學概念之一，例如：用銅(I)來催化疊氮-炔進行 Huisgen 偶極環化加成反應。下面給了一個用”點擊化學”觀念的例子，用銅(I)催化以形成三唑化合物。



藥品和試劑

- 苯基疊氮， $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}_3$
- 乙炔苯， $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$
- 含五個結晶水的硫酸銅， $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- 抗壞血酸鈉， $\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_6$
- 氨水， $\text{NH}_3(\text{aq})$, 10% wt
- 新丁醇， $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$

Substance	Phase	R Phrase	S Phrase
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}_3$	Liquid	10 20 21 22	26 36 37 39
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$	Liquid	10 36 37 38	16 33 60
CuSO_4 $5\text{H}_2\text{O}$	$1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	22 36 38 50 53	22 60 61
$\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_6$	Solid	–	24 25
NH_3	10% wt solution	10 23 24 34 50	9 16 26 33 36 37 39 45 61
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	liquid	11 20	9 16

儀器和玻璃器材

- 螺旋蓋樣品瓶 20mL
- 塑膠滴管
- 磁石
- 塑膠針筒 (1 和 2 mL)
- 量筒

- 溫度計
- TLC
- 加熱攪拌器
- 布氏(陶瓷)抽濾漏斗

1. 經由瓶蓋，用注射針筒將含有 133mg (1mmol) 的苯基疊氮的 1mL 新丁醇及水溶液(由 1:1 的比例配置而成)注入裝有磁石的 20mL 的樣品瓶中。
2. 旋緊蓋子，接著用針筒經由聚四氟乙烯所製成的蓋子將以下溶液注入反應瓶內
 - a) 1mmol 的苯基丙炔基醚溶解在 1.0mL 的新丁醇：水（由 1:1 的比例配置而成）的溶液。
 - b) 9.8mg (10 mol%) 的抗壞血酸鈉溶在 0.5mL 的新丁醇：水（由 1:1 的比例配置而成）的溶液。
 - c) 2~3 滴(5mol%)濃度為 1M 的含五個結晶水的硫酸銅水溶液。
3. 將混合物在 60 °C 下持續攪拌 1~2 小時，直到由 TLC 分析結果顯示反應已完成(用比例為 1:2 的乙酸乙酯：庚烷的混合液當展開液)。
4. 用 10mL 的冰水稀釋反應的混合物，然後加入 2.0mL 10%wt 的氨水。攪拌五分鐘後，用布氏抽濾漏斗收集固體沉澱物，之後在空氣中經隔夜乾燥。

數據處理

1. 計算產物的產率