

經濟部所屬台灣中油股份有限公司 102 年新進博士級人員甄試試題

類 別：化學

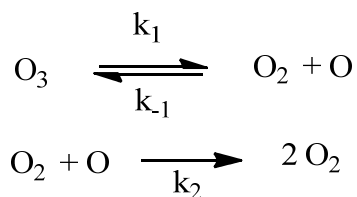
專業科目：化學(含有機化學、無機化學、物理化學及高分子學)

注 意 事 項	1.本試題共 3 頁 (A4 紙 3 張)。 2.本試題共 14 題，合計 100 分，各題配分標示於題後。須用藍、黑色鋼筆或原子筆 <u>在答案卷指定範圍內標題號(不必抄題)</u> 依題目順序作答，於本試題或其他紙張作答者不予計分。 3.考試結束前離場者，試題須隨答案卷繳回，俟該節考試結束後，始得索取。 4.考試時間：150 分鐘
------------------	---

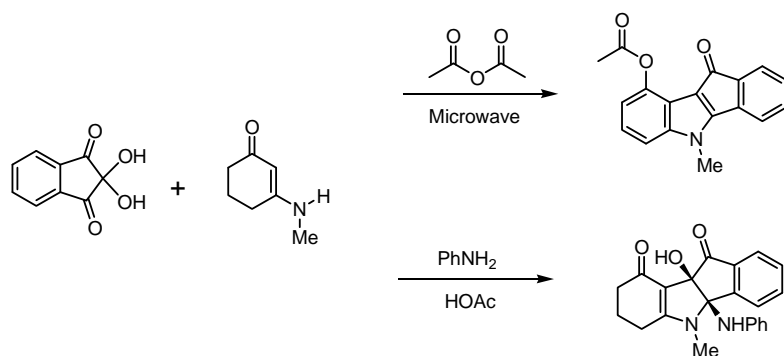
- 一、第二週期之雙原子分子 B_2 、 C_2 、 N_2 、 O_2 、 F_2 ，其磁性可以用分子軌域的概念解釋。其中雙原子硼 B_2 與氧分子 O_2 均為順磁性(paramagnetic)的分子，而碳分子 C_2 則為抗磁(diamagnetic)分子。繪出此系列包含 2s 與 2p 組成的分子軌域圖，並解釋 B_2 、 C_2 、 O_2 三者的磁性。(10 分)
- 二、(a)雙核二鐵化合物($Fe_2(CO)_9$)與二氯環丁烯($C_4H_4Cl_2$)反應生成環丁二烯配位之 18 電子的化合物(C_4H_4) $Fe(CO)_3$ ，繪出產物之結構。(3 分)
 (b)將分子中(C_4H_4) Fe 部分視為 C_{4v} 的對稱，解析環丁二烯四個 p 軌域形成鍵之對稱性質，用下列特值表(character table)之表徵(representation)表示。繪出各表徵之分子軌域。(7 分)
 (c)使用對稱操作，推導鐵的 s 軌域，三個 p 軌域，五個 d 軌域等原子軌域的對稱性，用下列特值表之表徵表示，指出何者可與環丁二烯 π 鍵作用。(5 分)(共 15 分)

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	1	-1
B_2	1	-1	1	-1	1
E	2	0	-2	0	0

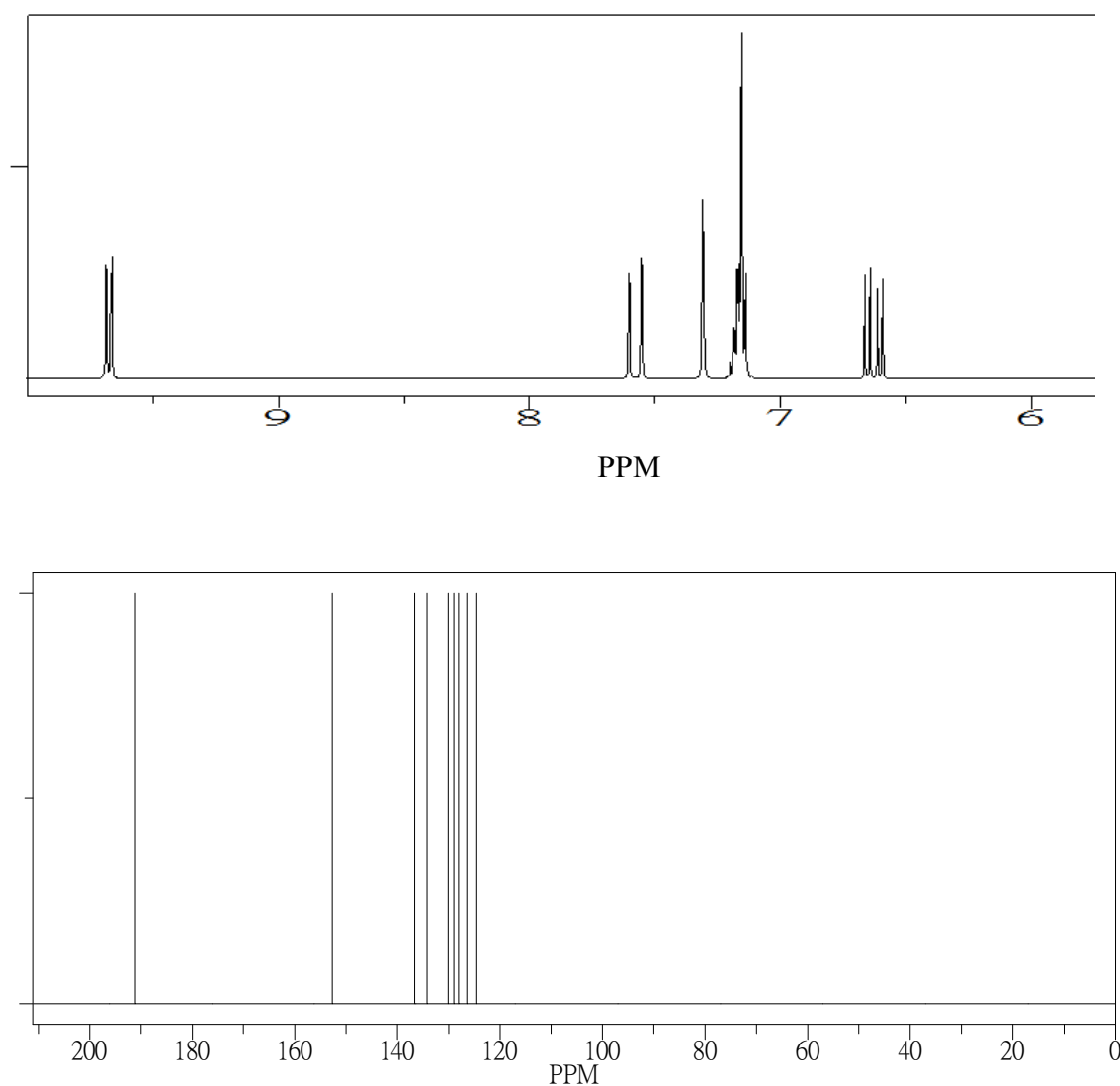
- 三、Ziegler Natta 製程是在溫和條件下，促進烯類聚合的反應。一般使用 $TiCl_4$ 與 $Al(Et)_3$ 混合物做為催化劑，試繪出乙烯聚合反應的過程。(5 分)
- 四、臭氧分解成為氧分子的化學反應為 $2 O_3(g) \rightarrow 3 O_2(g)$ 。其反應機制如下圖，假設第一個反應式會達成平衡，推導反應速率與 O_3 、 O_2 濃度的關係。(5 分)



五、Please propose the reasonable mechanism of the following reactions. (7 分)



六、Determine the structure of the following compound (C₉H₇ClO) based on its ¹H and ¹³C NMR spectra. (8 分)



¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 124.5 (CH), 126.5 (CH), 128.1 (CH), 129.0 (CH), 130.1 (CH), 134.2 (C), 136.6 (C), 152.7 (CH), 191.1 (CH).

- 七、請解釋為何氯化銀(AgCl)在(a) 1.0 M NaNO₃; (b) 0.10 M AgNO₃; (c) 1.0 M NH₃ 的溶解度分別高於它在純水中的溶解度? (9 分)
- 八、在下述四種鹽中(AgI、MgF₂、CuSO₄、Ag₂S)，當溶液的離子強度增大時，試解釋那一種鹽之溶解度增加最多?(3 分) 那一種鹽之溶解度增加最少?(3 分)(共 6 分)
- 九、在以 GC-FID 分析油氣中的碳氫化合物，製作偵測訊號對分析物(莫爾濃度)的檢量線中，為何滯留時間較長的碳氫化合物，其檢量線常有較高的斜率?(4 分)
- 十、By drawing chemical structures and giving explanations, answer the following questions in sequence for
- (a) making Bisphenol A (abbreviated BPA) from the Cumene process via making phenol intermediate. (note: it is required to specifically point out what is Bisphenol A, what is A, and what is cumene and what are their byproducts in the synthetic scheme.)(5 分)
- (b) Further, making epoxy resin (diglycidyl ether of BPA) from BPA and epichlorohydrin. (5 分)
- (共 10 分)
- 十一、List the reactivity order of the following monomers toward vinyl acetate radical, state your reasons.
- styrene, vinyl acetate, methyl methacrylate, acrylonitrile, vinyl chloride (5 分)
- 十二、Calculate the equilibrium monomer concentration $[M]_c$ for radical polymerization of methyl methacrylate at 27°C, assuming that ΔH° and ΔS° are -56 kJ/mole and -117 J/K-mole, respectively. Estimate the ceiling temperature of pure styrene ($[M]_c = 8.72$ M), assuming that ΔH° and ΔS° are -73 kJ/mole and -104 J/K-mole, respectively. (8 分)
- 十三、Please use the loss tangent value to distinguish (a) elastic behavior; (b) viscoelastic behavior; (c) viscous behavior in the dynamic mechanical analysis. (6 分)
- 十四、What is the definition of living polymerization? (2 分)