

第 41 屆國際化學奧林匹亞競賽

複選選拔訓練營-

理論測驗

考試時間：

2009 年 2 月 14 日(星期六)

8：00～12：00

考試編號：_____

姓名：_____

第 41 屆國際化學奧林匹亞競賽複選選訓營

理論測驗 (一) 考試時間：8：00~9：00

分析試題 (共 7 題，100 分)

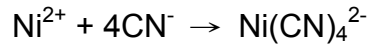
編號：_____

1. (a) 使用一支固定相表面鍵結雙醇基 ($-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$) 的 HPLC 管柱分離極性化合物，若將乙腈 (CH_3CN) / 水移動相中 CH_3CN 的體積比例由 40% 改變為 60%，對極性化合物的滯留時間會有何影響？請說明理由。 (8%)
- (b) 將辛酸 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$) 與 1-胺基辛烷 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$) 注入一支固定相表面鍵結十八烷基 (C_{18}) 的 HPLC 管柱，並以組成為 25% 甲醇/75% 緩衝水溶液 (pH 3.0) 的移動相沖提。請問那一個分析物會先流出？請說明理由。 (8%)
- (c) 在上述 (b) 題實驗條件下，若想增加兩個分析物的滯留時間以提高解析度，請問移動相中的甲醇%比例應該提高或降低？請說明理由。 (8%)

答：

編號: _____

2. 氰酸根 (CN^-) 離子可藉由 EDTA 滴定間接分析。將已知過量的 Ni^{2+} 加入含 CN^- 樣品溶液中，可形成 $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 離子：



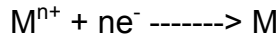
當以 EDTA 滴定過量的 Ni^{2+} 時， $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 不會反應。在一個 CN^- 分析過程中，12.7 毫升含 CN^- 樣品溶液經添加 25.0 毫升 Ni^{2+} 標準溶液後，過量未反應的 Ni^{2+} 以 0.0130 M EDTA 滴定，需 10.1 毫升達當量點。另一個獨立實驗中，完全滴定 30.0 毫升 Ni^{2+} 標準溶液需要 39.3 毫升 0.0130 M EDTA。請計算在 12.7 毫升樣品溶液中 CN^- 的體積莫爾濃度。

(11%)

答：

編號: _____

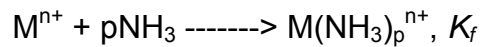
3. 某生製作一電池，組成如右所示： $\text{NHE} \parallel \text{M}^{n+} (x \text{ M}) \mid \text{M}$ ，其中 NHE 與 M 分別為電池的陽極與陰極，而 M^{n+} 離子與金屬 M 互為氧化還原對：



他逐量改變 M^{n+} 的濃度，發現該電池的電壓 (E_{cell}) 會呈現

出如 Table 1 所示的變化。此外，他也得知 M^{n+} 離子可與

NH_3 進行錯合反應：



$$K_f = \frac{[\text{M}(\text{NH}_3)_p^{n+}]}{[\text{M}^{n+}][\text{NH}_3]^p}$$

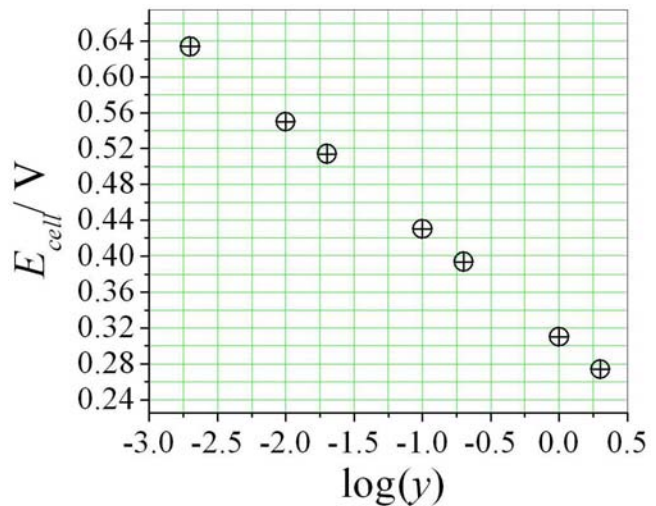
x	$E_{\text{cell}} / \text{V}$
0.001	0.93
0.005	0.93
0.010	0.94
0.050	0.96
0.100	0.97
0.500	0.99
1.000	0.99

於是他觀察 NH_3 濃度變化對右述電池： $\text{NHE} \parallel \text{M}^{n+} (0.001\text{M}), \text{NH}_3 (y \text{ M}) \mid \text{M}$ 之電

壓影響，發現 E_{cell} 會呈現出如右圖

所示的變化。

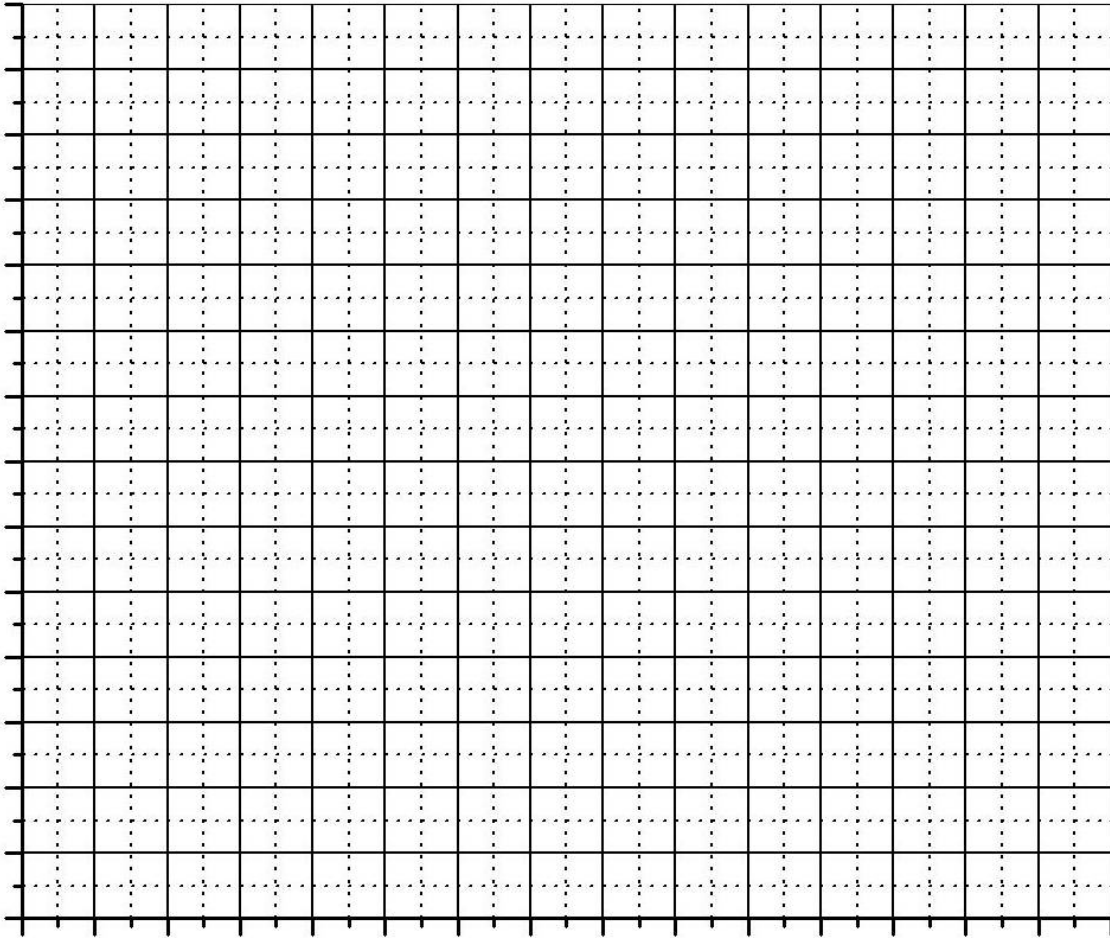
試問若在一升純水中將 0.001 mol 的 M^{n+} 離子與 1.05 mol 的 NH_3 相互混合，當二者反應到達平衡時， M^{n+} 離子與 NH_3 的濃度各為何？(有效數字：小數以下一位)假設反應後體



積不變，氨在水中的水解反應可不予考慮。若須作圖，將圖繪於所附作圖紙上，並標明座標與數值，否則不予計分。

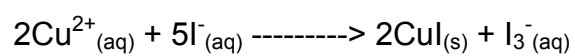
(20%)

編號: _____



編號: _____

4. 已知銅離子可與碘離子進行下述反應：



若令 $1 \times 10^{-3} \text{ M CuSO}_4$ 與 1 M KI ，試問反應到達平衡後，下列結論中何者是正確的？

(A) $1 \text{ M} = [\text{I}^{-}] + 5[\text{I}_3^{-}]$

(B) $1 \text{ M} = [\text{I}_3^{-}] + [\text{I}^{-}]$

(C) $1 \times 10^{-3} \text{ M} = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{I}^{-}]$

(D) $1 \times 10^{-3} \text{ M} = [\text{Cu}^{2+}] + 2[\text{I}_3^{-}]$

(E) $2[\text{Cu}^{2+}] + [\text{K}^{+}] + [\text{H}^{+}] = [\text{I}^{-}] + [\text{I}_3^{-}] + [\text{OH}^{-}] + 2[\text{SO}_4^{2-}]$

(15%)

答：

編號: _____

5. 以電場加速之電子束射入物質表面時，表面反射束可能包括哪些？說明反射束中之各種粒子產生的化學機構。各種粒子所代表的探測深度，由淺到深列出並說明原因。
(10%)

答：

編號: _____

6. 在實驗室晶片的製作過程中，微流道為主要導引化學溶液在晶片上的傳遞，請問在一矽晶片底版上，製作出一個寬深皆為數十微米的矩形流道，且流道表面有一層親水性 SiO_2 ，請問依序要用到哪些微機電方法？每一步驟所涉及的化學反應為何？

(12%)

答：

編號: _____

7. 半導體是利用三價或五價的元素摻雜入矽晶片所形成，其中較新的方式是離子植入法，但是易發生通道效應，請問何謂”通道效應”？如何改善？

(8%)

答：

第 41 屆國際化學奧林匹亞競賽複選選訓營

理論測驗 (二) 考試時間：9：00~10：00

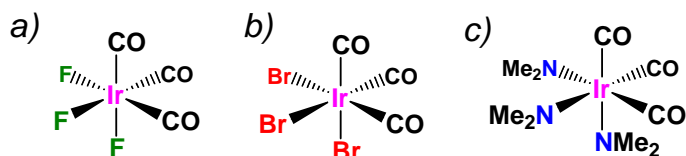
無機試題 (共 13 題，100 分)

考試編號：_____

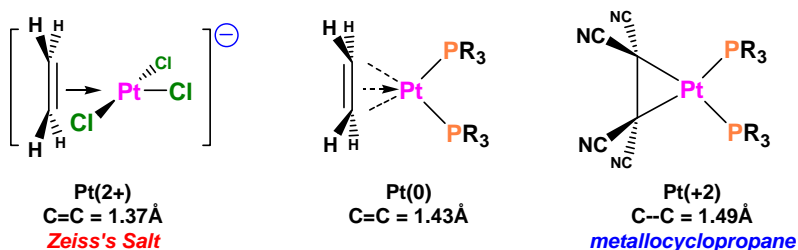
注意！！

必須在答案紙 (3~6 頁) 上自行標明題號處作答

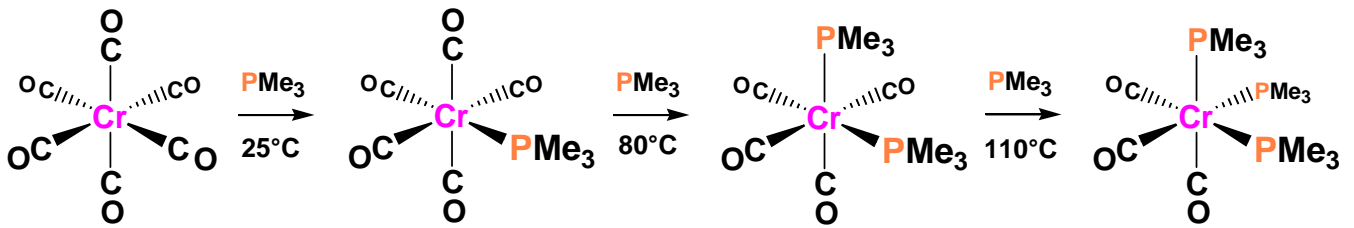
- 請回答下列有關週期表與週期性之問題：(12%)
 - 請列出所有第四週期之元素符號。
 - 請寫出第四週期元素之有效核電荷大小趨勢。
 - 請寫出 Fe 及 Fe²⁺ 之基態的電子組態，並解釋其價軌域之能階高低。
 - 請寫出並解釋第二列過渡金屬與第三列過渡金屬的半徑大小趨勢。
- 請問鹼金屬是否可能以負離子狀態存在，為什麼？請說明原因。(10%)
- 已知 Si-O 以及 Si=O 的鍵能分別為 466 以及 640 kcal/mol，請解釋矽氧化合物其結構為含 Si-O 鍵的四面體之聚合物，而非含 Si=O 鍵之分子化合物。(8%)
- 請畫出“正方形”之 H₄²⁺ 以及 O₂²⁻ 的分子軌域圖並預測其穩定性。(10%)
- 下列那一個金屬一氧化碳化合物在紅外線吸收光譜有最高的 CO 振動頻率？為什麼？此化合物的金屬應該是電子豐富或是缺電子的化合物？ 2%



- Cp₂Re-CH₂CH₃ 化合物在氬氣中很穩定，但 Cp₂Sc-CH₂CH₃ 化合物則會迅速分解。試說明原因。 2%
- 試說明下列三個鉑金屬烯類化合物中碳碳鍵長的變化。 4%



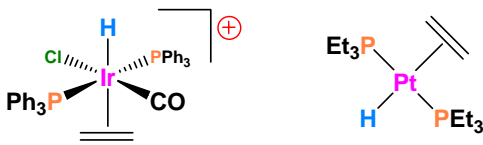
8. 下列鉻化合物三個一氧化碳會被 PMe_3 逐步取代。



一旦第一個一氧化碳被 PMe_3 取代，下一個取代反應就較為困難，必須要在高溫並長時間才能達成。形成 $\text{Cr(CO)}_3(\text{PMe}_3)_3$ 之後 很難再繼續的取代一氧化碳。試說明原因。

2%

9. 下列兩個化合物不會在室溫下進行烯與氫的嵌入反應。試說明原因。 2%



10. 用銨金屬化合物作為催化劑，繪出由甲醇製造醋酸的觸媒循環系統(catalytic cycle)。 8%

11. 用 HCo(CO)_4 金屬化合物作為催化劑催化 1-丁烯與一氧化碳及氫氣進行 hydroformylation 的製程。應該有哪兩種可能的產物？在反應條件下應該還有哪幾種其他的副產物。繪出此反應的觸媒循環系統 (catalytic cycle). 10%

12. 鎳(II)離子是 d^8 電子組態， $[\text{Ni(CN)}_4]^{2-}$ 陰離子是逆磁不具自轉電子，但 $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ 陰離子是順磁，而有二個自轉電子。類似情形，鐵(III)離子是 d^5 電子組態， $[\text{Fe(CN)}_6]^{3-}$ 陰離子只有一個自轉電子，但 $[\text{Fe(H}_2\text{O)}_6]^{3+}$ 陽離子有五個自轉電子。

(a) 以共價鍵的價鍵理論解釋上述結果 (10%)

(b) 以離子鍵的結晶場論解釋上述結果 (10%)

13. 畫出下列二種錯合物的所有異構物 (10%)

(a) $[\text{Pt(NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

(b) $[\text{Co(en)}_2\text{Cl}_2]^+$ ，en 為雙牙基的乙二胺

無機試題 (共 13 題, 100 分)

答 案 紙

考試編號: _____

無機試題 (共 13 題, 100 分)

答 案 紙

考試編號: _____

無機試題 (共 13 題, 100 分)

答 案 紙

考試編號: _____

無機試題 (共 13 題, 100 分)

答 案 紙

考試編號: _____

第 41 屆國際化學奧林匹亞競賽複選選訓營

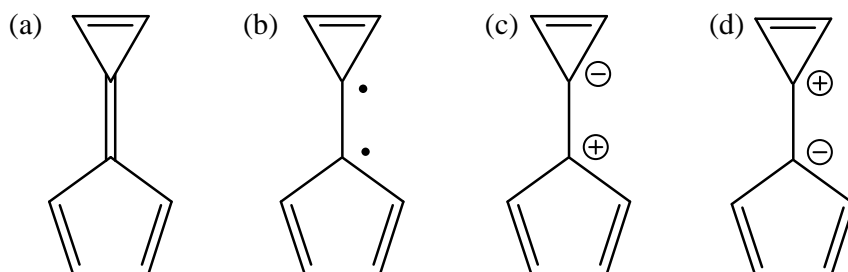
理論測驗 (三) 考試時間：10：00~11：00

有機試題 (共 10 大題，103 分)

考試編號：_____

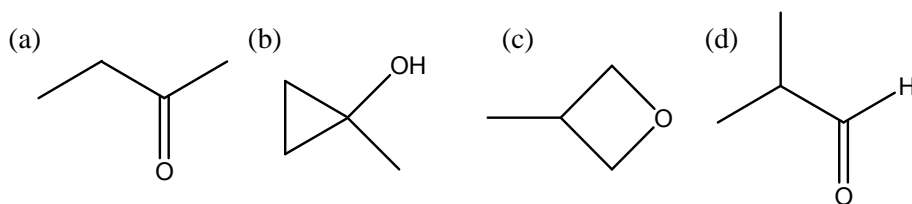
第一大題 (共 12 分)

(1) 下列那一個共振結構最穩定? (2 分)



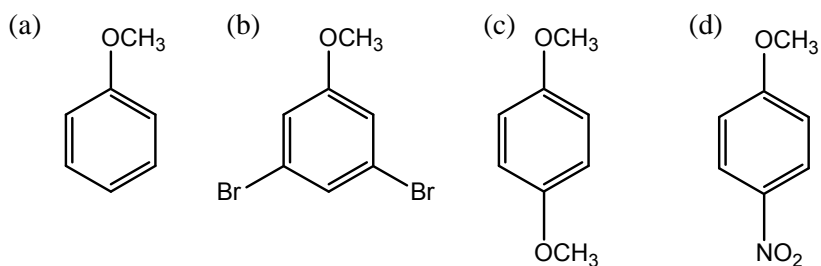
答案：_____

(2) 下列那一個化學結構擁有以下光譜特性：(a) 在 1715 cm^{-1} 有強 IR 吸收; (b) ^1H NMR 有三組共振峰 (ppm) 1.0 (3H), 2.09 (3H), and 2.49 (2H). (2 分)



答案：_____

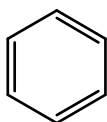
(3) 下列那一個化合物對親電取代反應活性最高? (2 分)



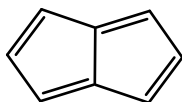
答案：_____

(4) 下列那一個化合物具反芳香性? (2分)

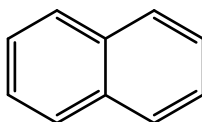
(a)



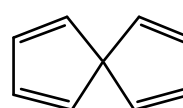
(b)



(c)

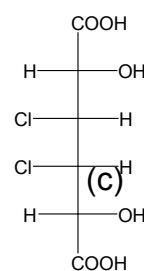
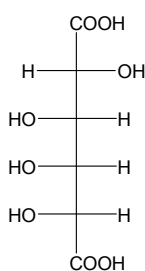
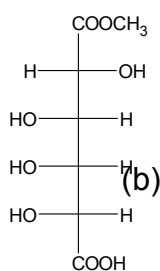
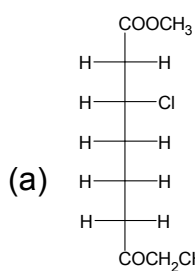


(d)



答案: _____

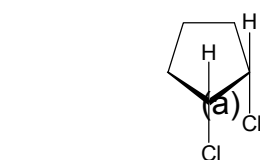
(5) 下列化合物何者不具光學活性? (2分)



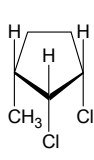
(d)

答案: _____

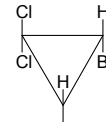
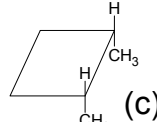
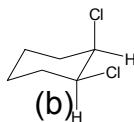
(6). 下列化合物何者不是內消旋化合物 (meso compound) ? (2分)



(d)



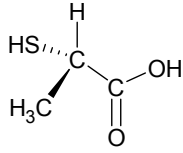
(e)



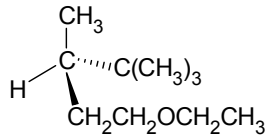
答案: _____

第二大題：請標示下列化合物的立體中心，R 或 S (每小題 1 分，共 8 分)

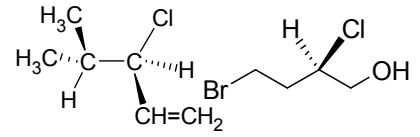
(a)



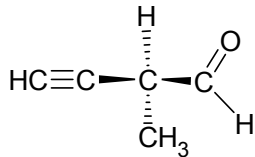
(b)



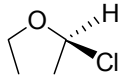
(c)



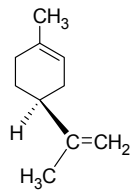
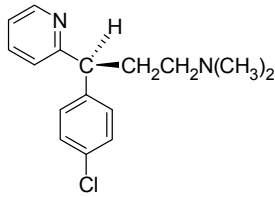
(e)



(f)



(h)



第三大題：(共 10 分)

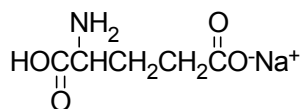
- (a) 試繪出環烯化合物 C_5H_8 所有可能的異構物結構，並指出何者為掌性(chiral)化合物及何者為非掌性(achiral)化合物。
- (b) 若將(a)中所有異構物分別經過簡單的氫化反應後，則其產物各為何？(請繪出產物立體化學結構，並指出何者為掌性(chiral)化合物、何者為非掌性(achiral)化合物及何者為內消旋化合物)

(a)	(b)
-----	-----

第四大題：(共 3 分)

(S)-麩氨酸俗名味精，英文簡稱 MSG，比旋光度 $[\alpha]_D^{25^\circ C} = +24$ 。其化學式如下圖所示。

(a) 完成 (S)-麩氨酸的立體化學結構於(a)之空格中。(b)如有一麩氨酸樣品，比旋光度為 $[\alpha]_D^{25^\circ C} = +8$ ，其光學純度 (optical purity) 為多少？樣品中鏡像異構物 R, S 所佔比例分別為多少？

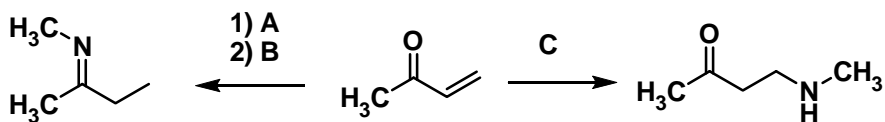


(a)	(b)
-----	-----



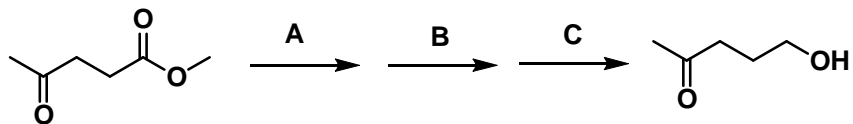
第五大題：(共 18 分)

(1) 試分別寫出下列兩個反應的試劑。(每個 3 分，共 9 分)



A.	B.	C
----	----	---

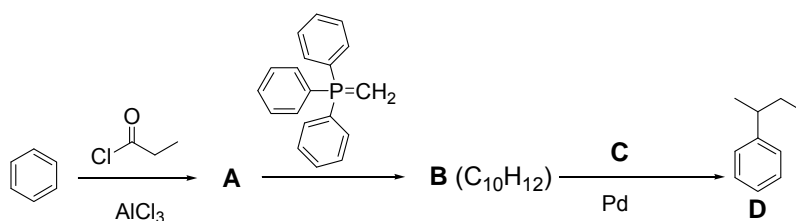
(2) 試分別寫出下列多步驟反應的試劑。(每個 3 分，共 9 分)



A.	B.	C
----	----	---

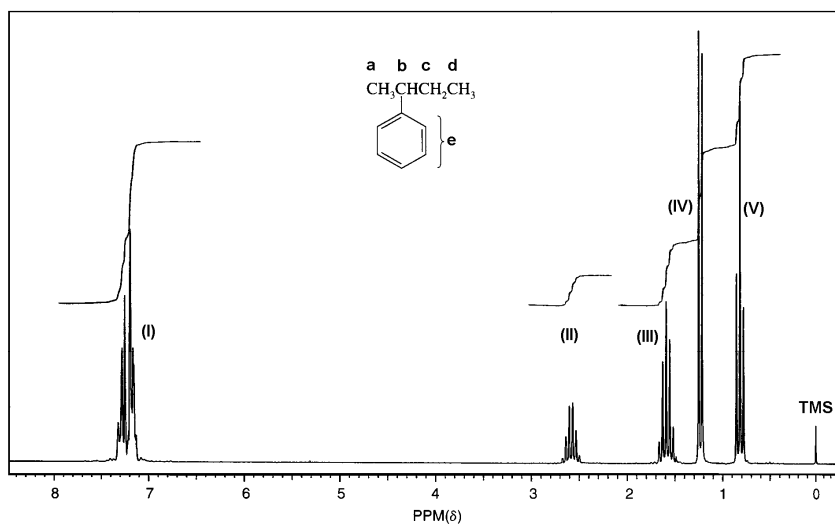
第六大題：(共 16 分)

(a) 寫出 **A-C** 之結構式. (每個 2 分, 共 6 分)



A	B	C
----------	----------	----------

(b) 以下為產物 **D** 的 ¹H NMR 光譜

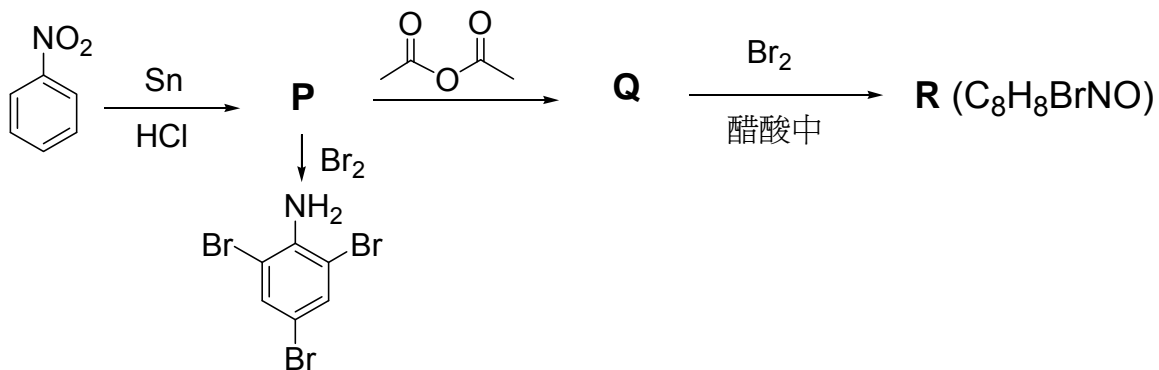


標示各 ¹H NMR 共振峰所對應之質子 (H_a-H_e) (每個 2 分, 共 10 分)

I	II	III	IV	V
---	----	-----	----	---

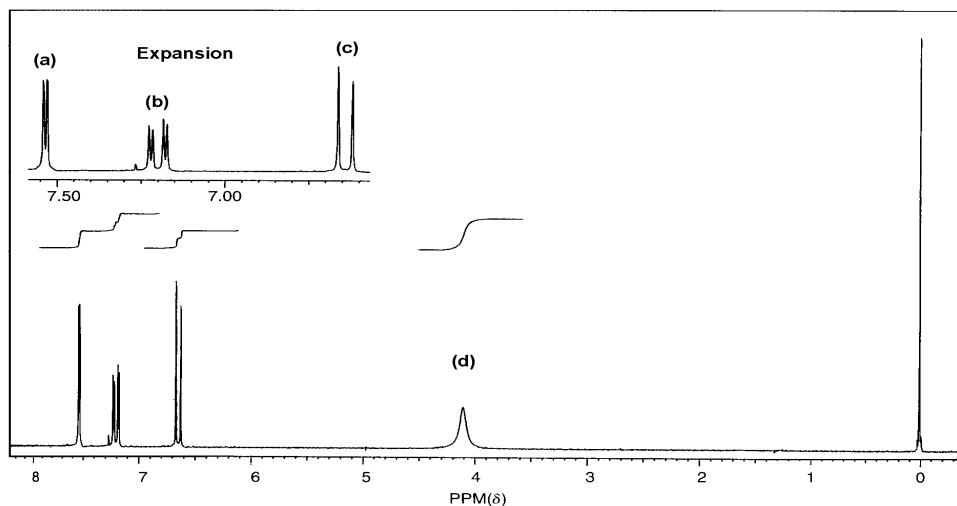
第七大題 (共 10 分)

(a) 寫出 **P-R** 之結構式. (每個 2 分, 共 6 分)



P	Q	R
----------	----------	----------

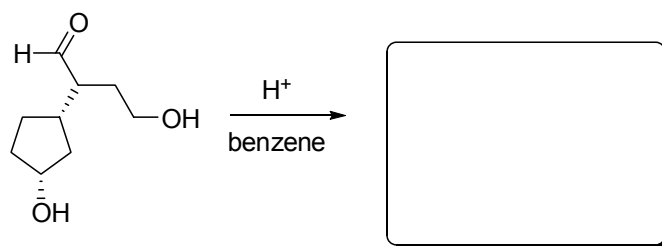
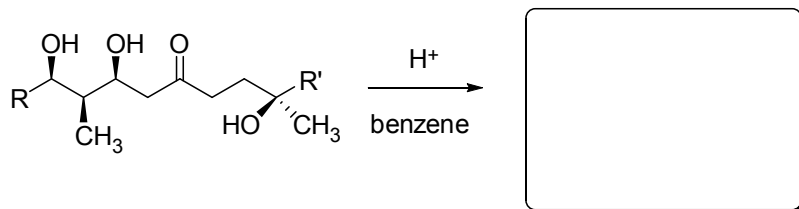
(b) 在對 **P** 溴化反應中, 有副產物 **S**, 分子式為 $C_6H_5NBr_2$. 其 1H NMR 如下。寫出 **S** 之結構式。寫出 **H(a)**, **H(b)** and **H(c)** 偶合之樹狀圖. (每個 2 分, 共 4 分)



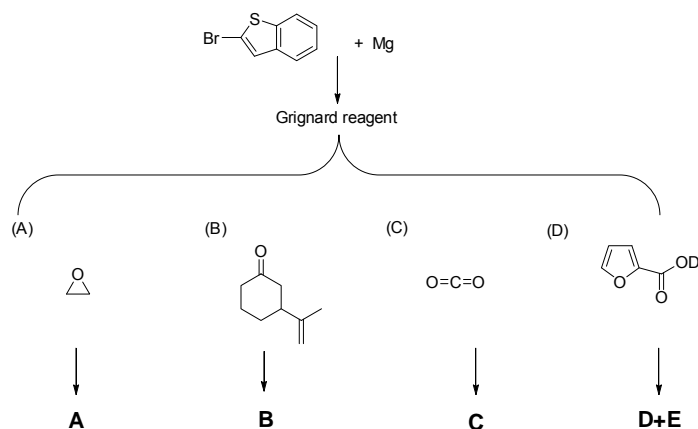
S	樹狀圖
----------	-----

第八大題：(共 14 分)

(1) 試分別寫出下列兩個反應的產物結構，不用標示產物立體化學。(每個 4 分，共 8 分)



(2) 畫出 2-溴苯并噻吩 [2-bromo-benzothiophene] 與鎂金屬反應所生成的 Grignard 試劑分別與下列 4 種化合物(A)-(D)反應後，再經弱酸水溶液處理後所生成的產物結構。〔每小題 2 分，共 8 分〕



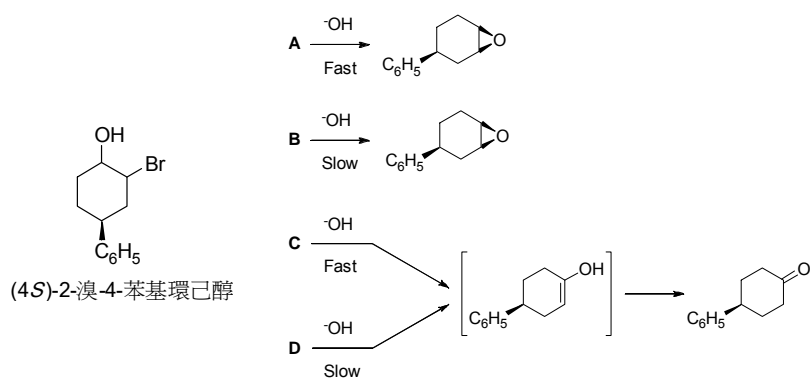
A	B	C
D+E		

第九大題：(共 10 分)

A-D 為(4*S*)-2-溴-4-苯基環己醇之四個非鏡像異構物，

(a) 請根據以下下列流程中的化學反應，試以最穩定的椅子形態繪出這四個化合物的立體化學結構。(8 分)

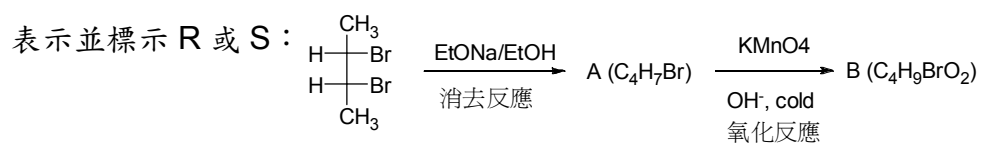
(b) 將 A-D 四種化合物分別加入 $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ 溶液後，會產生 AgBr 沈澱。發現化合物 A, C 和 D 分別與 $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ 反應生成的產物與加入 OH^- 時相同。但化合物 B 與 $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ 反應生成一醛類化合物 E。試繪出此醛類化合物 E 的立體化學結構？(2 分)



(a)化合物 A	(a)化合物 B	(a)化合物 C
(a)化合物 D	(b)化合物 E	

第十大題：(共 2 分)

寫出下列反應產物 A, B 的化學結構, 其中產物 B 請以費雪投影式(Fischer projection)



A (C ₄ H ₇ Br, 烯類)	B (C ₄ H ₉ BrO ₂ , 以費雪投影式(Fischer Projection)表示)

第 41 屆國際化學奧林匹亞競賽複選選訓營

理論測驗 (四) 考試時間：11:00~12:00

物理化學試題 (共 12 題, 100 分)

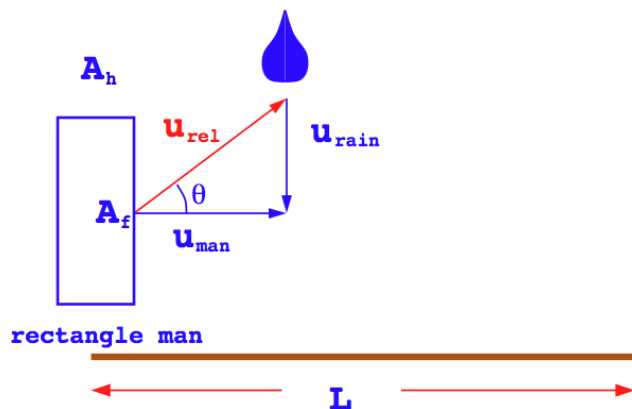
考試編號: _____

注意！！

必須在答案紙 (5~8 頁) 上自行標明題號處作答

熱力學

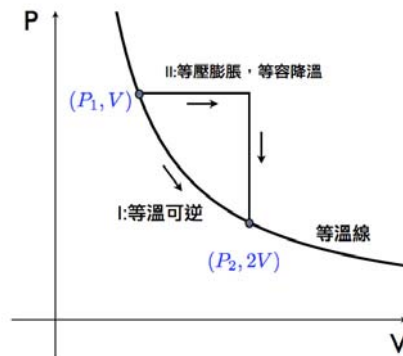
1. 試用動態分子理論，證明在絕對溫度為 T 時，一莫耳的單原子氣體分子的平均動能為 $3/2 RT$ 。 假設容器是邊長為 L 的正立方體。 (10%)
2. 氦原子與氫原子的質量差異很大，但是在定容與定壓下，相同數目的氦原子與氫原子卻會對容器的內壁產生一樣的壓力。試用動態分子理論 (Kinetic Molecular Theory) 解釋。 (10%)
3. 下雨天沒帶傘，又要過馬路，到底該跑還是不該跑？試用動態分子理論導出通過長度為 L 的馬路，落在身上的雨滴數目，並解釋你所得到的結果。為了簡化問題，我們假設人的形狀為長方體 (rectangle man)，上面的表面積為 A_h ，正面的表面積為 A_f ，雨滴的密度為 ρ ，人以固定的速 u_{man} 橫跨寬為 L 馬路，雨滴以 u_{rain} 的速度垂直落下。 (10%)



4. 考慮一個含有理想氣體的柱狀容器，施加適當的外壓，讓氣體進行下列三種變化（參見下圖）

- I. 等溫可逆膨脹
- II. 等壓膨脹，等容降溫
- III. 自由膨脹（free expansion）

若最終的體積為初始體積 V 的兩倍。分別針對這三種過程，計算環境對系統所作的功，環境與系統的熱量交換，以及系統的內能變化。為什麼下圖並未將自由膨脹繪出？ (10%)



動力學

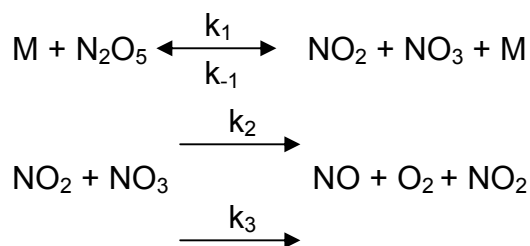
5. 有一體積為 10 升之密閉容器，內含 0.1 莫耳 H_2 和 0.1 莫耳 I_2 ，溫度為 500 K。已知氫分子和碘分子之直徑分別為 75 和 265 pm； $R = 8.31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ ， $N_a = 6.02 \times 10^{23}$ ； $H = 1$ ； $I = 127$ 。試回答下列問題。 (12%)

- i. 求氫分子在 500 K 之平均速率
- ii. 求每立方米、每秒鐘氫分子和碘分子間之碰撞次數
- iii. 若 H_2 和 I_2 之雙分子反應的活化能為 120 kJ/mol，根據碰撞理論估計此反應之
初速率
- iv. 估計 H_2 和 I_2 反應之速率常數

6. 對反應 $R \rightarrow P$ 而言，將 $[R]^{-1}$ 對時間作圖可得到一直線；若 R 之初濃度為 $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ 時，其半生期為 2000 秒。試回答下列問題。 (10%)

- i. 此反應為幾級反應？
- ii. 求反應 $R \rightarrow P$ 之速率常數
- iii. 若 R 之初濃度為 0.010 M，經 500 秒後， R 反應掉的百分比為多少？
- iv. 若溫度由 20°C 升至 30°C 時，其速率加倍，試估計此反應之活化能

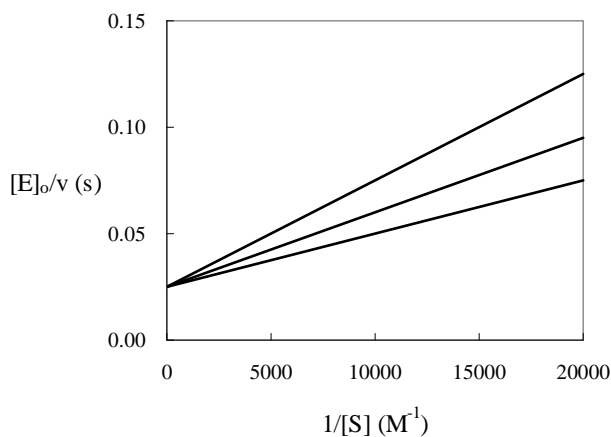
7. 氣態 N_2O_5 分解(全反應： $2 N_2O_5 \rightarrow 4 NO_2 + O_2$)之一反應機構如下：
(6%)



其中 M 為某種氣體分子。試利用穩定態方法證明 N_2O_5 分解之反應速率為：

$$\text{Rate} = \frac{2k_1k_2[M][N_2O_5]}{k_{-1}[M] + 2k_2}$$

8. 某生測得一酵素(E)催化反應在 $25^\circ C$ ，酵素濃度為 $1.0 \times 10^{-7} M$ 和幾個受質(S)及抑制劑(I)濃度下之產物形成速率(v)，並將三組實驗之 $[E]_0/v$ 對 $1/[S]$ 作圖而得到左圖。圖中三條直線具有相同的 y-軸截距 0.025 秒，而其斜率及抑制劑濃度則列於右表。試根據這些資訊回答下列問題。
(12%)



$[I]_0 (M)$	slope ($M \cdot s^{-1}$)
0	2.5×10^{-6}
2.0×10^{-5}	3.5×10^{-6}
5.0×10^{-5}	5.0×10^{-6}

- 此抑制劑之抑制模式是什麼？
- 求酵素催化反應之 k_{cat} 和 K_M 值
- 計算 $[S]_0 = 3.0 \times 10^{-4} M$ 時之初速率
- 求此抑制劑之抑制常數 K_I

量子化學

9. 已知太陽光的能量以 343 W m^{-2} 照射到地球表面, 但有約 30% 被地球大氣層反射到太空中, 剩下的能量被地球吸收, 再以黑體輻射的方式向太空發出輻射光。試問(a) 地球的平均黑體溫度為若干?(b) 地球吸收太陽光後以黑體方式所發出的輻射光中強度最強的波長為多少?

(提示: Stefan-Boltzmann Law: 照度 $M = \sigma T^4$, $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$, Wien's

displacement Law: $T\lambda_{\max} = \frac{1}{5}C_2$, where $C_2 = 1.44 \text{ cmK}$) (5%)

10. 假設長鏈的碳共軛雙鍵系統, 其中 π 電子的移動方式可以以 particle in one-D(一維)box 的模型來比擬的話, 今有一染料分子, 含 11 個 c 原子的共軛雙鍵及末端一個氧原子(該分子俗名為 retinal), 該分子在基態時, 其 π 電子能階從 $n=1\sim6$ 皆填滿了兩個電子。假設兩個原子間的平均鍵長為 140 pm ($1 \times 10^{-12} \text{ m}$), 試問欲將此分子從基態激發到第一個激發態的能量為多少?

(電子質量 $9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$, $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$) (5%)

11. (1) 試寫出下列電子軌域的繞轉角動量(a) 4d, (b) 2p, (c) 3p; (2) 試寫出 4f 電子軌域的角節點數(angular nodes)及核距節點數(radial nodes). (5%)

12. 在 Li^{2+} 的類氫原子的光譜中(其能階能量 $E_n = -hcR/n^2$), 其來曼系列 (Lyman series) 的譜線從能量最小開始算起分別為波數 740747 cm^{-1} , 877924 cm^{-1} , ... 及更高; (a) 試求該離子的 R 值(Rydberg constant), 及(b) 預測該離子其巴耳曼系列(Balmer series) 最長波長譜線的波數。 (5%)

物理化學試題 (共 12 題, 100 分)

答 案 紙

考試編號: _____

物理化學試題（共 12 題，100 分）

答 案 紙

考試編號：_____

物理化學試題（共 12 題，100 分）

答 案 紙

考試編號：_____

物理化學試題（共 12 題，100 分）

答 案 紙

考試編號：_____