

第 43 屆國際化學奧林匹亞競賽決選營(R3)

理論測驗試題與參考解答評分標準

43rd International Chemistry Olympiad
2011 Ankara, Turkey

the Preparatory Problems

第四十三屆國際化學奧林匹亞競賽
決選營

理論測驗 時間：5 小時

08:00~1300



Periodic Table with Relative Atomic Masses

1																	18
1 H 1.01																	2 He 4.00
												13	14	15	16	17	
3 Li 6.94	4 Be 9.01											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 24.30											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	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 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	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 95.96	43 Tc -	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -							

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm -	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
89 Ac -	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

注意！！必須在各題題號後作答

題組一：(共 25 分)

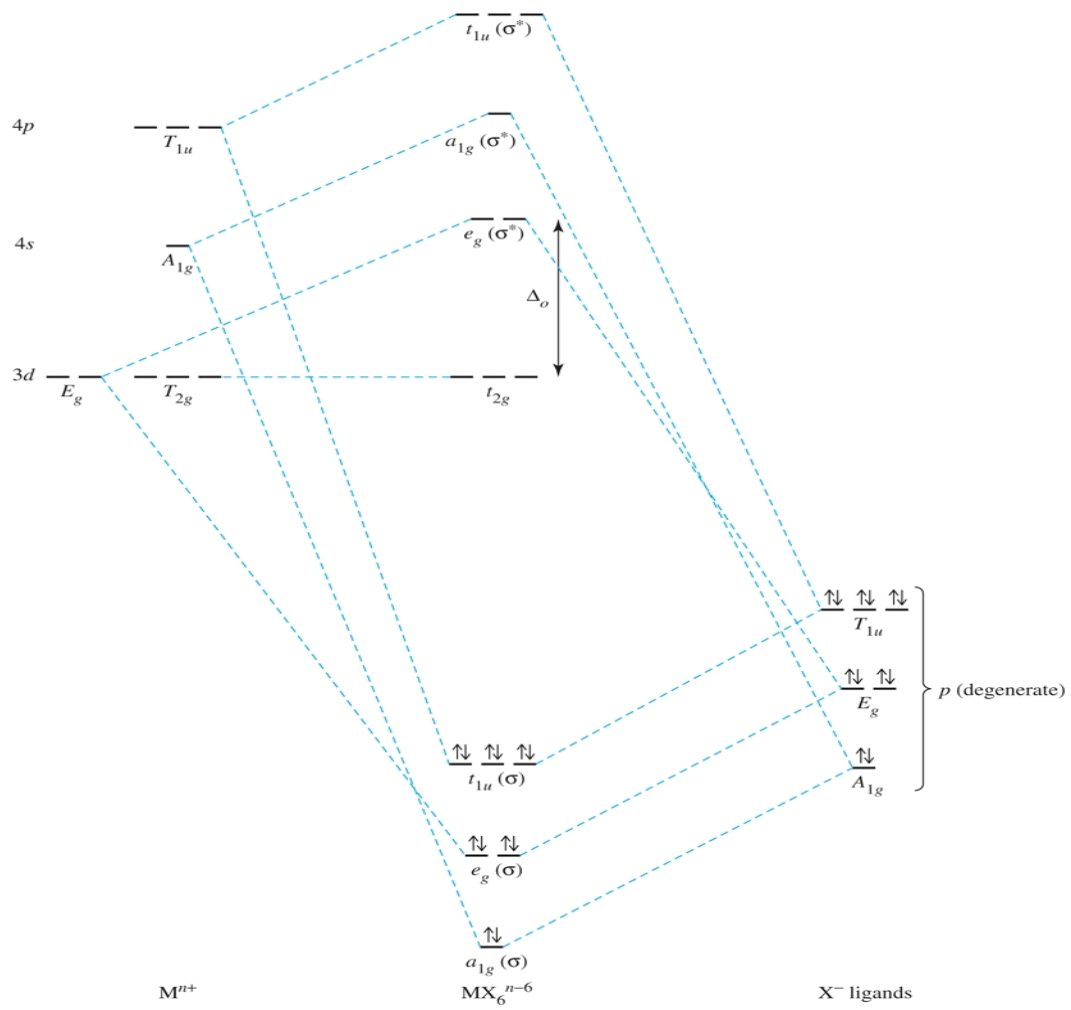
1. 若只考慮 sigma 的配位作用，畫出 ML_6 的分子軌域相關圖，並標出 Δ_o (10 分)

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1		
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1		(xy, xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1		
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0		
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		

答：

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
Γ_{rr}	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2	

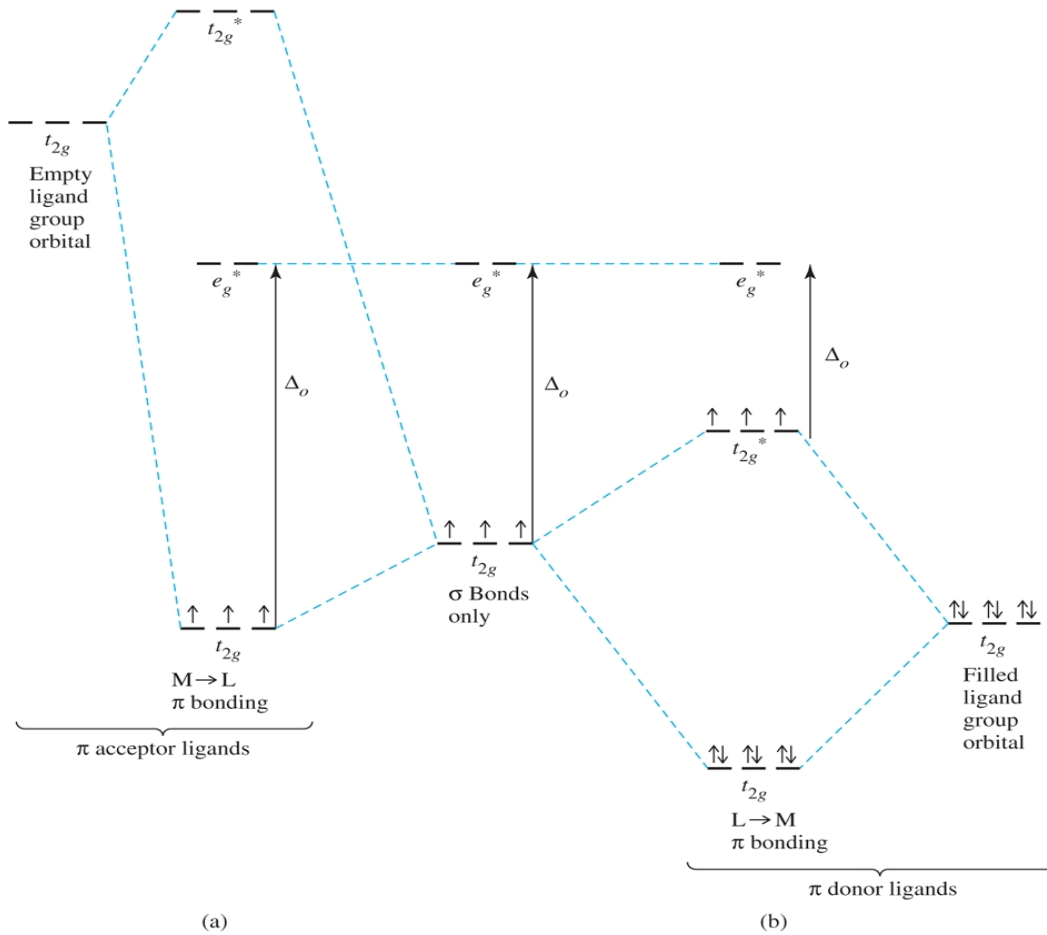
O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$

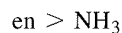


編號： _____

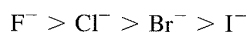
2. 若更進一步考慮 pi-鍵作用，請畫出 pi-鍵對 Δ_o 的影響，並寫出光譜化學系列(Δ_o 之強弱系列) (8分)

答：

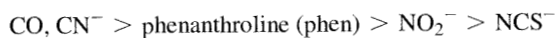




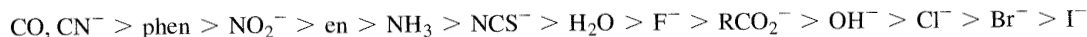
σ donor; chelate effect



σ donor; π donor



σ donor; π acceptor



Low spin

High spin

Strong field

Weak field

Large Δ

Small Δ

π acceptors

σ donor only

π donors

Spectrochemical series

3. 下列各組錯合物的半生期如表列:

半生期小於一分鐘	半生期大於一天
$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}(\text{H}_2\text{O})$

exchange)

從其電子結構，解釋半生期之不同 (7分)

答：

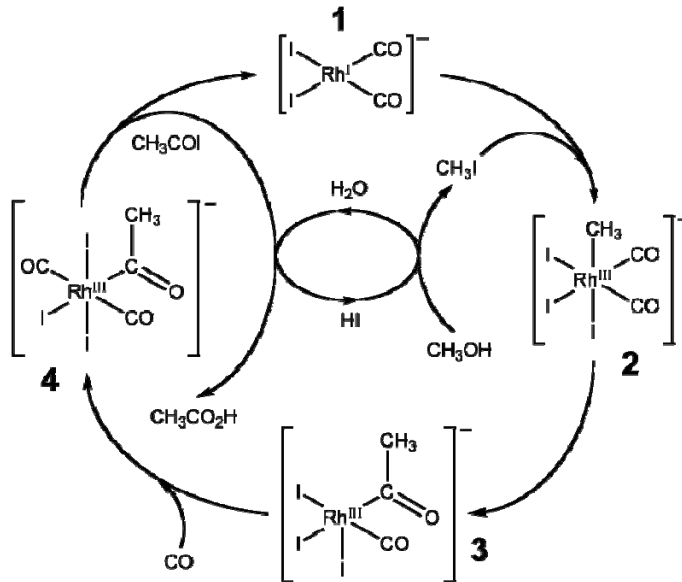
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ and $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ are high-spin species, and the electrons in the upper e_g levels make them labile. $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ is a d^4 low spin species. The t_{2g} levels are unequally occupied and the e_g are vacant, which makes it a borderline complex in terms of rate. $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, and $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ are all low-spin species with the t_{2g} levels either half filled or completely filled. This, combined with empty e_g levels, indicates inert species. LFAE numbers indicate that activation of these ions requires large amounts of energy.

題組二：（共 25 分）

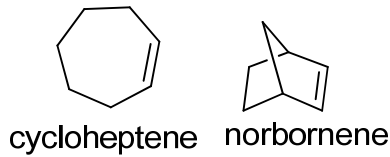
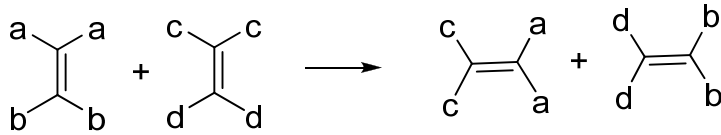
編號：_____

4. 醋酸在工業上是由甲醇羰基化 **carbonylation** 反應以銻觸媒在碘酸與水的溶液中製造。製程中的步驟包含氧化加成、羰基化、還原消去等基本反應。使用 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ 陰離子作為觸媒，繪出此製程之催化循環反應機制。包含 HI 與水所扮演的角色。（7 分）

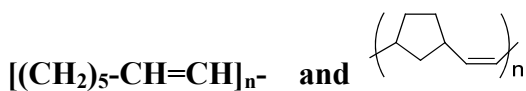
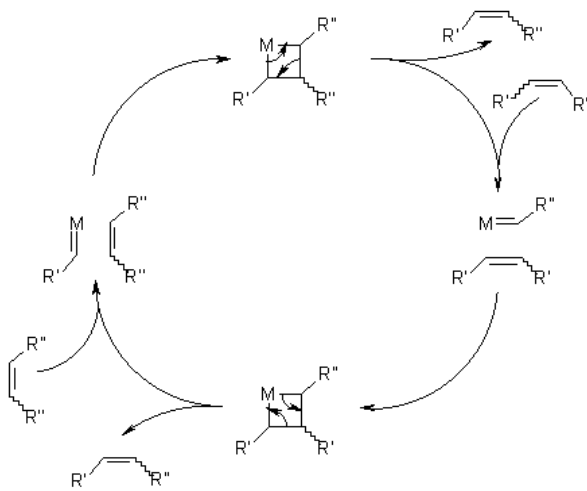
答：



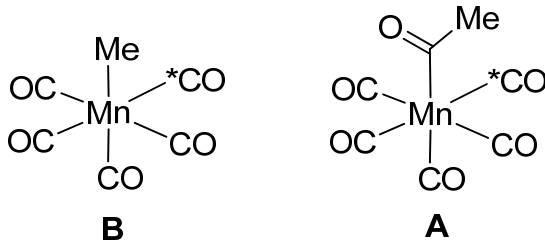
5. 下列所示為烯類歧化或置換反應 (Olefin metathesis)之化學式。此反應經由有機烯類物質與金屬卡賓錯合物(LRu=CR¹R²)反應先形成中間體的金屬環丁烷(metallocyclobutane)，再形成產物，繪出此製程之催化循環反應機制。若下列所示環庚烯(cycloheptene)或降冰片烯(norbornene)可藉由此機制生成聚合物，繪出由單體構成之聚合物 (8分)



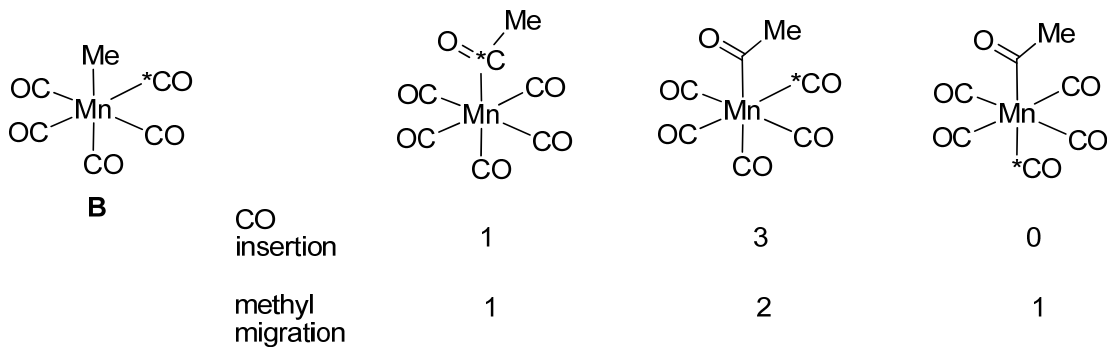
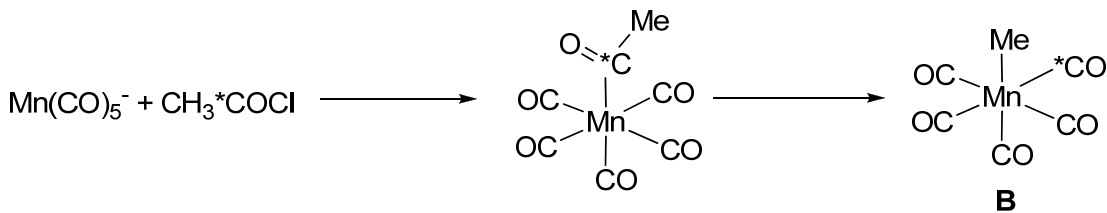
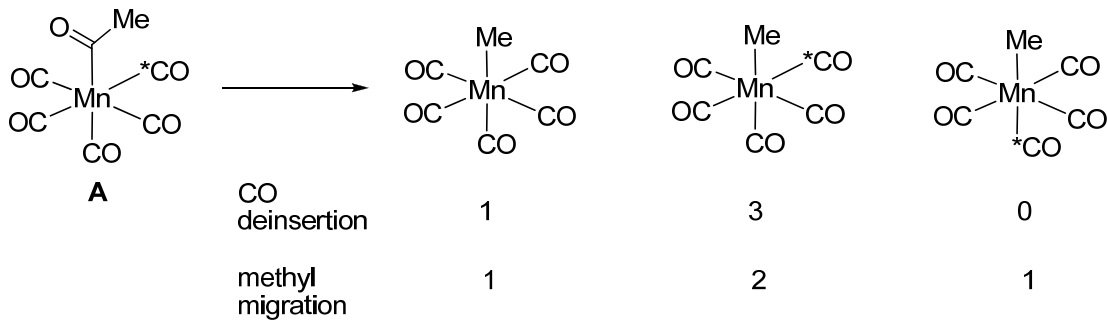
答：



6. $\text{MeMn}(\text{CO})_5$ 的甲基羰基化可能有兩種路徑，即甲基遷移或是 CO 嵌入。(問題一)使用下圖之化合物 A(*CO 是用同位素標示的 CO)如何分辨這兩種路徑？化合物 B 也可以用來分辨這兩種路徑，(問題二)化合物 B 如何製造？(問題三)使用下圖之化合物 B 如何分辨這兩種路徑？(10 分)



答：



題組三：（共 25 分）

編號：_____

1. 利用分子軌域圖推測下列分子的未成對電子數目。(9 分)

(a) B_2 (b) BN (c) O_2^-

答：

(b) B_2 : $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^2$ (2 unpaired electrons)

(c) BN : $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^4$ (0 unpaired electron)

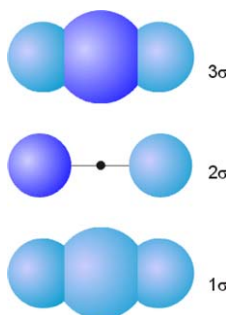
(d) O_2^- : $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^3$ (1 unpaired electron)

2. (a) 對於三個 $1s$ 軌域有幾個可能的線性組合？(b) 對於一個假設的線形 H_3 分子，試繪出其 $H1s$ 軌域的線性組合？(c) 利用未鍵結與反鍵結作用力數目的觀念，試依能量上升之順序，排列上述線形 H_3 分子的分子軌域。(15 分)

答：

(a) There are three linear combinations for three H atoms.

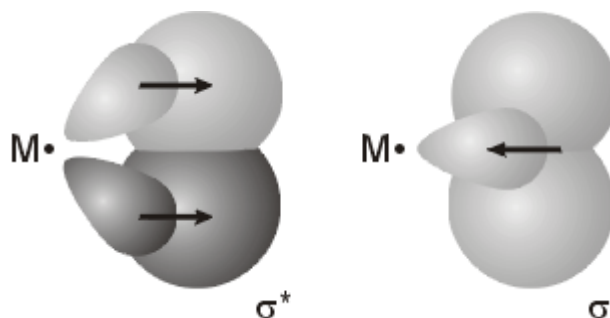
(b)



題組四：（共 25 分）

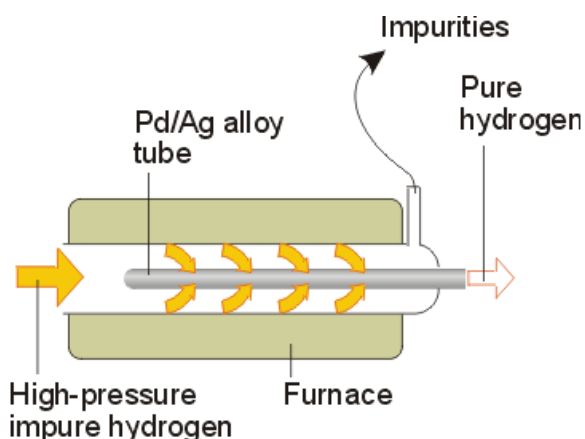
編號：_____

1. 氫氣分子可以配位鍵結在金屬離子上，詳述氫分子金屬錯合物的鍵結模式？(15 分)



答：氫氣分子可藉其鍵結電子對向金屬離子上空的 d-軌域進行 α -donating 的交互作用力，此外，金屬離子 d-軌域中已填電子對也會和氫分子的 anti-bonding 軌域以 π -back-donating 的方式作用，而使氫分子配位到金屬離子上。

2. 詳述純化氫氣的方法。(10 分)

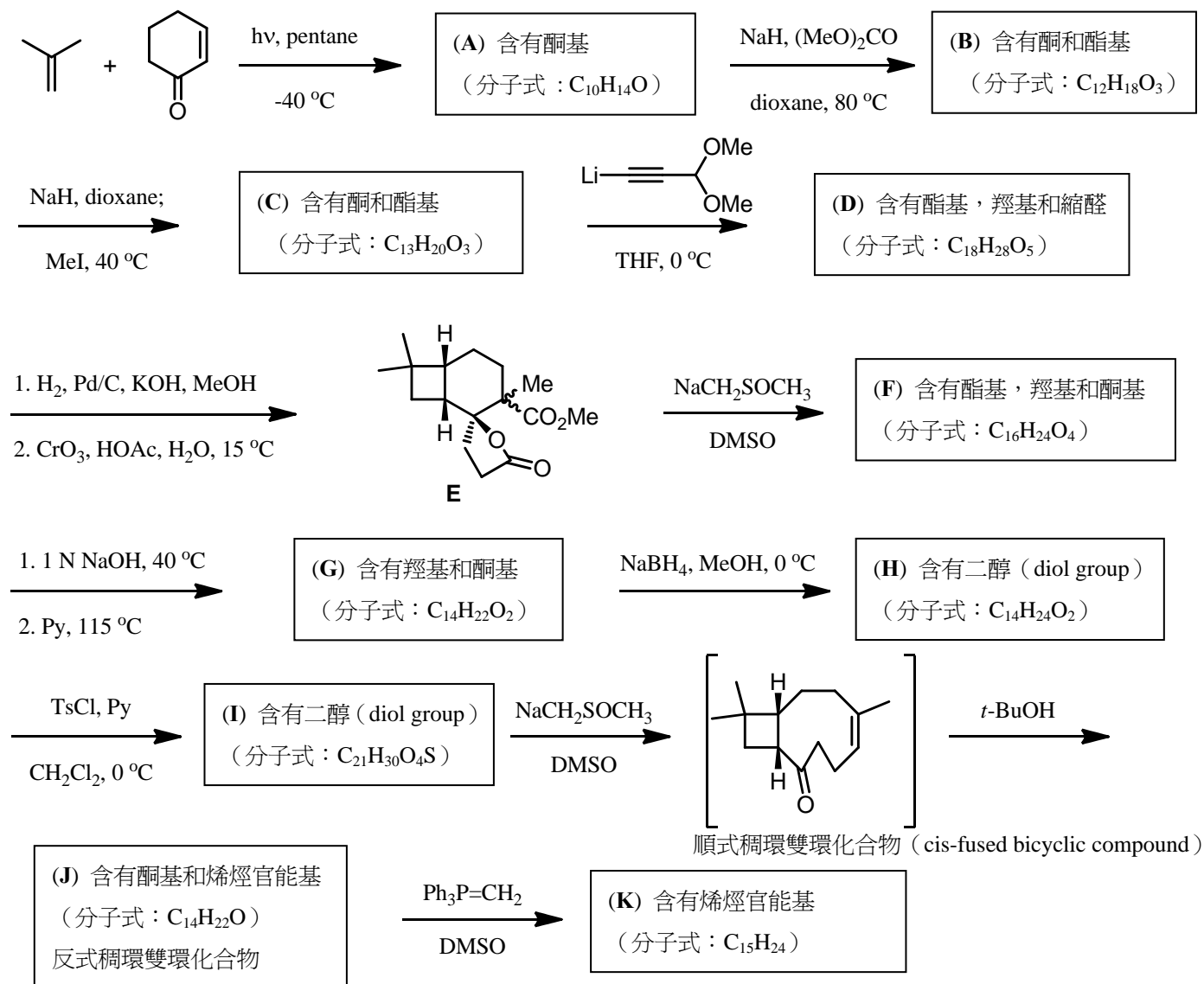


答：因為鈀－銀合金管柱中的壓力差與氫原子在鈀－銀合金中的流動性，使得氫氣可以經由氫原子的形式擴散進入鈀－銀合金管柱中，但雜質卻沒有辦法如氫氣般進入鈀－銀合金管柱中，因此可用此方法來純化氫氣。

注意！！必須在各題題號後作答

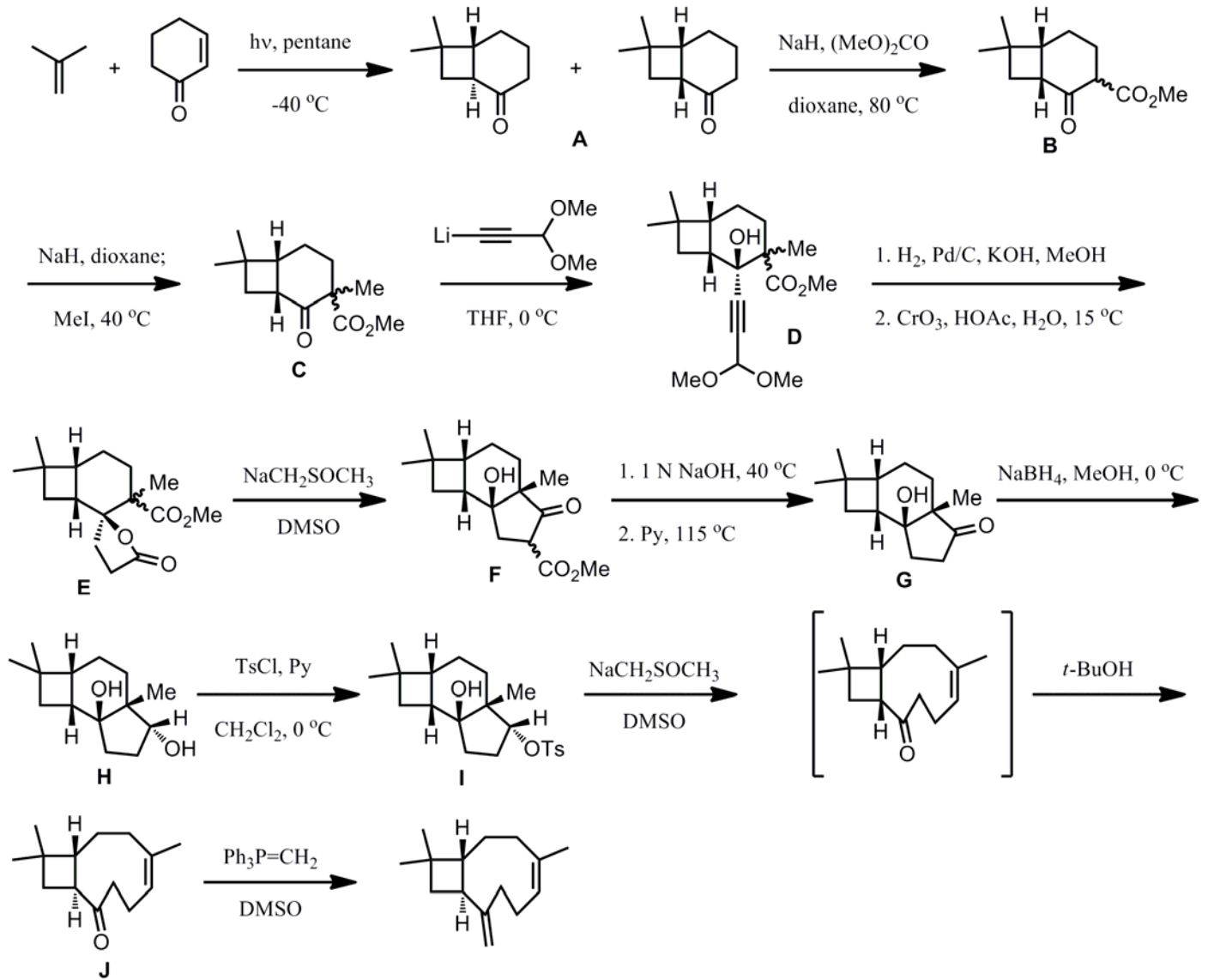
題組五：(共 50 分)

1. Isocaryophyllene (K) 為存在於植物的雙環烯類化合物，此化合物可以幫助植物抵抗昆蟲的危害。(每小格 4 分，共 40 分)



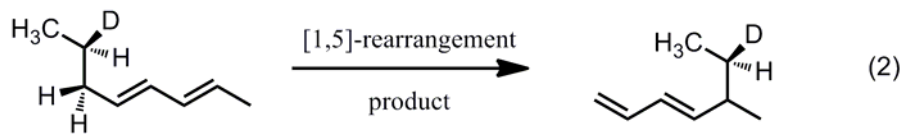
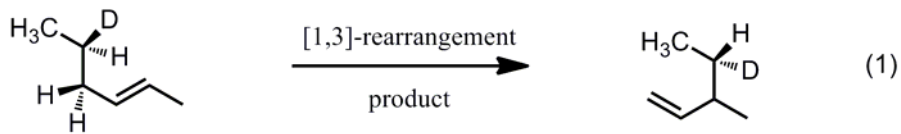
答：

編號： _____

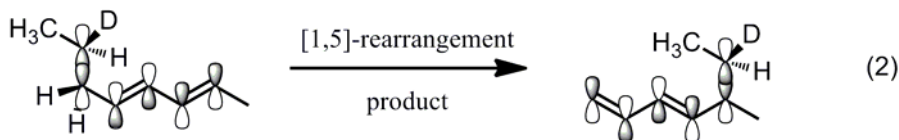
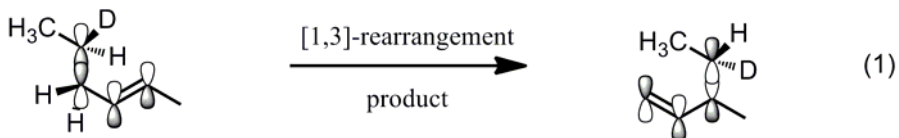


編號： _____

2. 反應(1)和(2)為兩個 σ 遷移重排 (sigmatropic rearrangements)。試解釋為什麼反應(1)會經由 [1,3]- σ 遷移重排且得到立體反轉 (an inversion of the stereochemistry) 的產物，而反應(2)會經由 [1,5]- σ 遷移重排所得到的產物卻為立體組態保留 (a retention of the stereochemistry)，如下圖所示。(每小題 5 分，共 10 分)



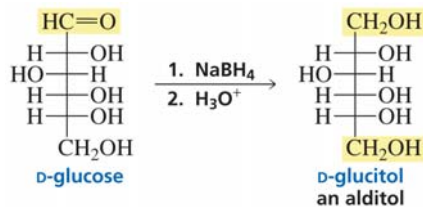
答：



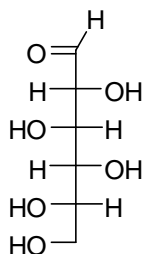
答：

1.C	2.B
-----	-----

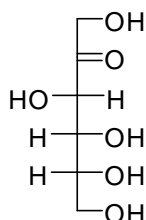
1. 下列哪個醛糖以 NaBH_4 還原後可得右式的山梨糖醇〔D-glucitol〕？



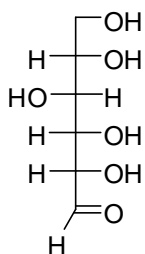
(A)



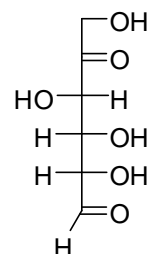
(B)



(C)

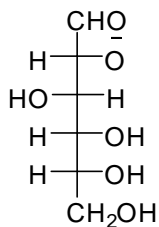


(D)

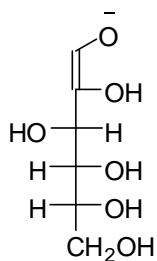


2. 右式的葡萄糖在鹼性條件下可易構化生成右式的甘露糖，下列何者為正確的反應中間體結構？

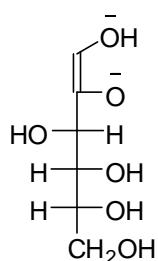
(A)



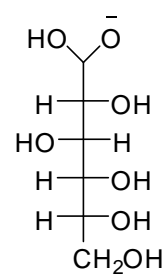
(B)



(C)



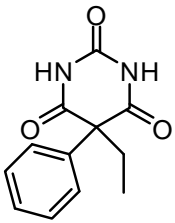
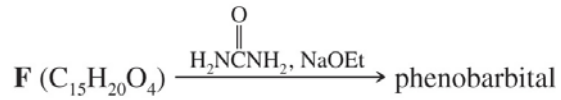
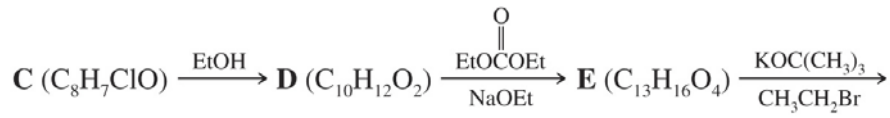
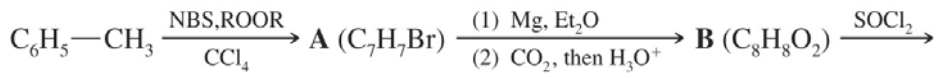
(D)



編號： _____

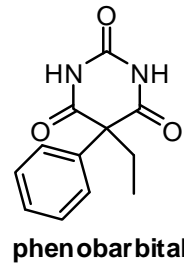
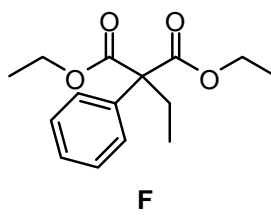
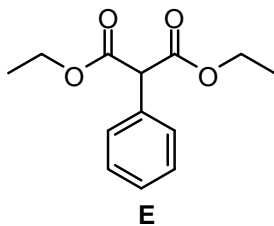
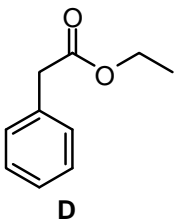
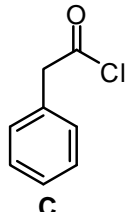
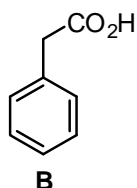
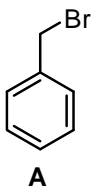
I. 試對下列多步驟的合成提供適當的產物結構或反應試劑。

I. 苯巴比妥的合成如下，試提供適當的化合物 A-F 的結構? (每小題 2 分，共 12 分)



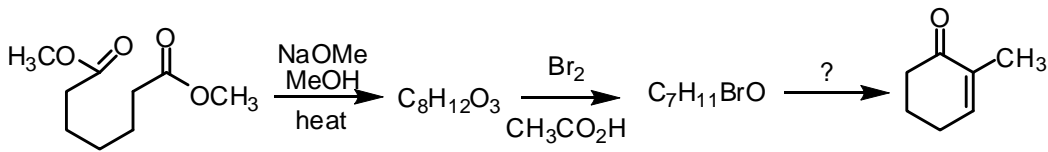
phenobarbital

答：

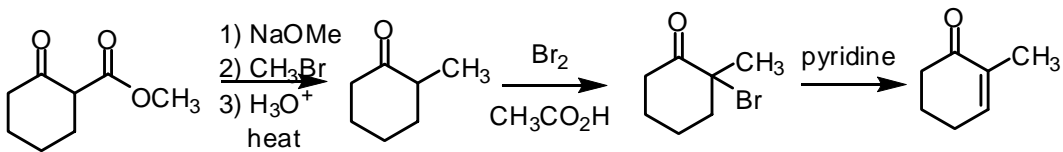


編號： _____

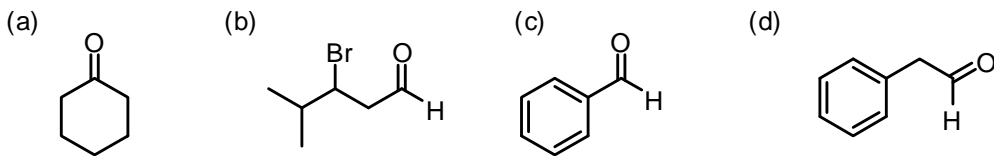
2. 2-甲基-2-環己烯酮的合成如下，試提供適當的產物結構或反應試劑〔每小題 2 分，共 6 分〕



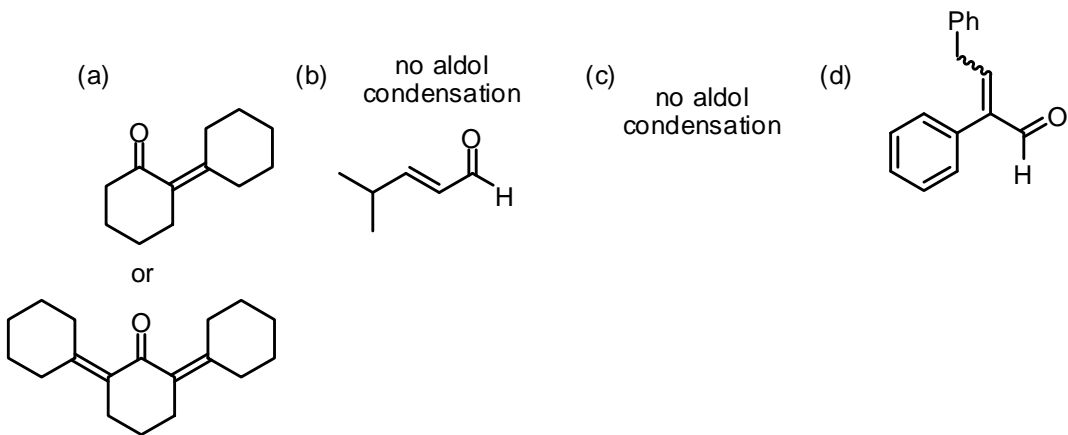
答：



3. 下列哪些化合物會進行醛醇縮合反應，試畫出適當的產物的結構？〔每小題 2 分，共 8 分〕



答：



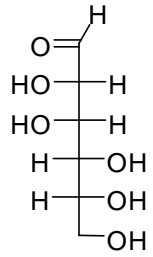
4. 分別畫出下列單糖的半縮醛形式，其結構中哪些 OH 基在軸向？〔共 8 分〕

(a) -D-mannopyranose〔甘露糖〕

(b) -D-idopyranose〔艾杜糖〕

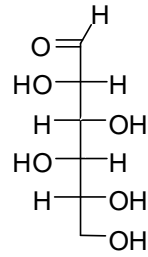
(c) -D-allopyranose〔阿洛糖〕

(A)



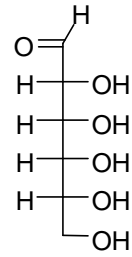
D-mannose

(B)



D-idose

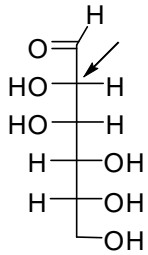
(C)



D-allose

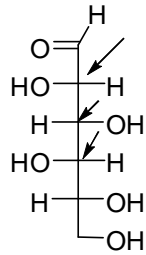
答：

(A)



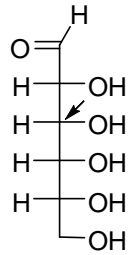
D-mannose

(B)

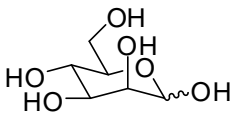


D-idose

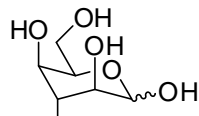
(C)



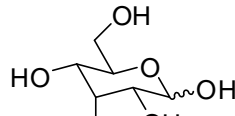
D-allose



(2 pts)



(3 pts)

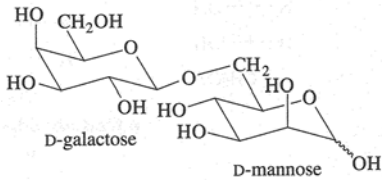


(3 pts)

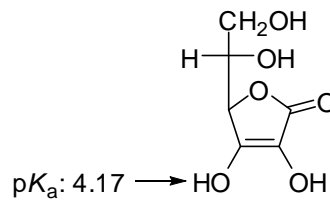
編號： _____

5. 一未知的雙糖以多倫試劑測試呈陽性反應，以糖苷水解酶進行水解可得右式半乳糖和甘露糖，此雙糖以 Ag_2O 和碘甲烷處理，然後以鹽酸進行水解可得 2,3,4,6-四-氧-甲基半乳糖〔2,3,4,6-tetra-*O*-methylgalactose〕和 2,3,4-三-氧-甲基甘露糖〔2,3,4-tri-*O*-methylmannose〕，試提出雙糖的結構〔共 5 分〕

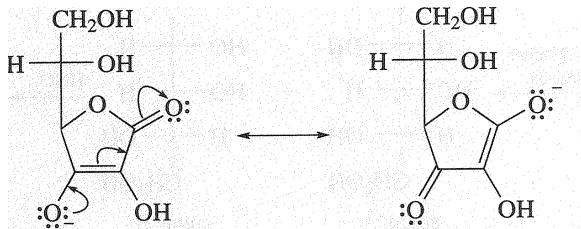
答：



6. 試解釋為何維他命 C 的 C-3 上的 OH 基的酸性大過 C-2 上的 OH 基的酸性?〔共 5 分〕

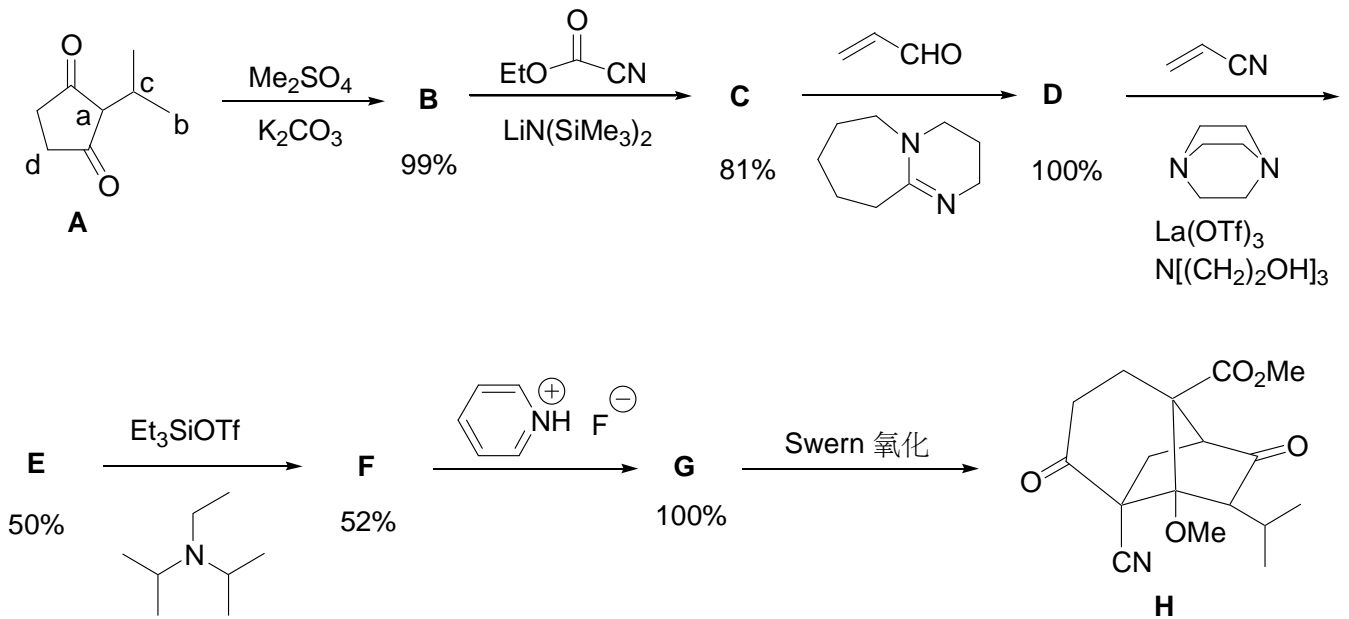


答：



編號： _____

題組六(B)：(共 50 分)



(A) 在 A 中哪一種質子酸性最高? (3 分)

(B) B 是烯酮。寫出 B 之結構式。(6 分)

(C) 寫出 C 之結構式。(6 分)

(D) 寫出 D 之結構式。(8 分)

(E) 寫出 E 之結構式。(8 分)

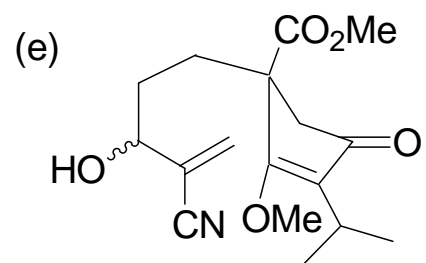
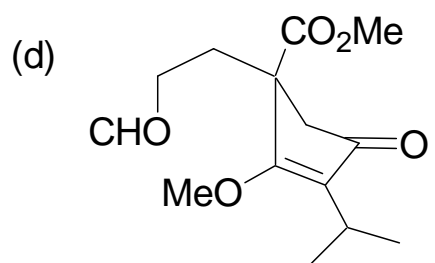
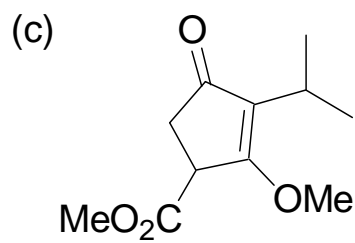
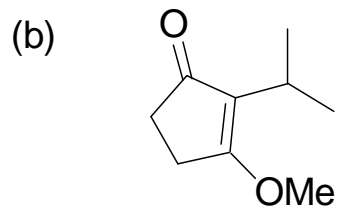
(F) 寫出 $\text{La}(\text{OTf})_3$ 在反應中的功用?(3 分)

(G) F 之分子式為 $\text{C}_{29}\text{H}_{51}\text{NO}_5\text{Si}_2$ 。寫出 F 之結構式。(8 分)

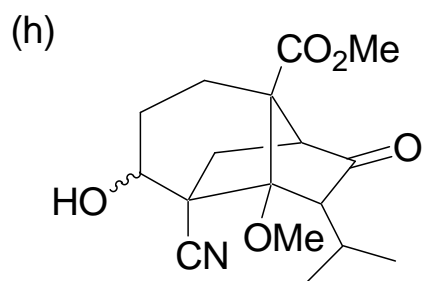
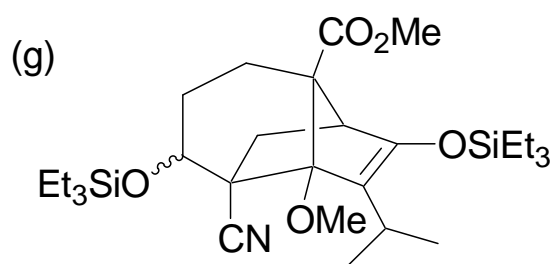
(H) G 之分子式為 $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_5$ 及其紅外譜吸收為 3500 cm^{-1} 。寫出 G 之結構式。(8 分)

答：

(a) H_a



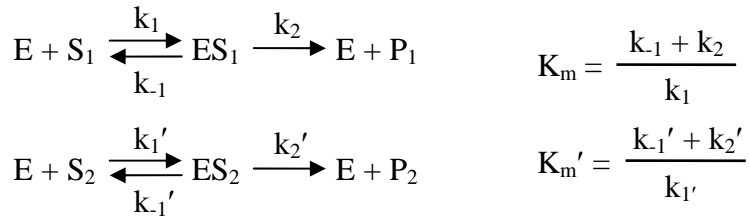
(f) 催化劑或路易士酸



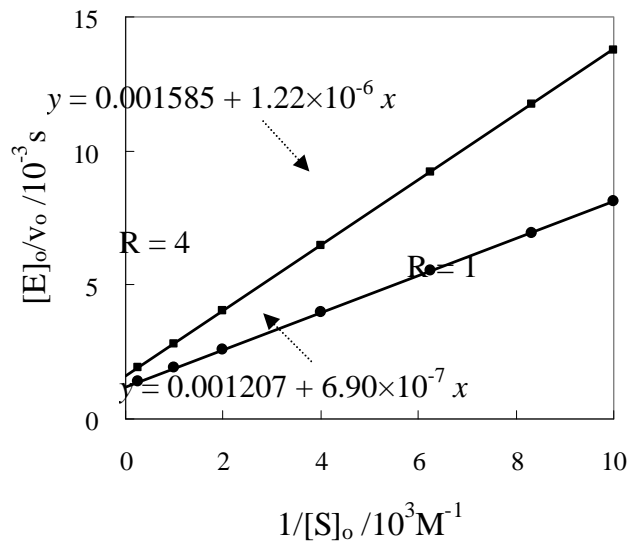
注意！！必須在各題題號後作答

題組七：(共 32 分)

1. 某酵素(E)催化受質混合物(S₁和 S₂)之反應，可生成對應之產物 P₁和 P₂，其催化機制如下：



爲了決定各動力學參數(k₂、k₂'、K_m、K_m')，遂在 25°C 進行 R (= [S₂]₀/[S₁]₀)爲 1 和 4 的兩系列實驗；並在[E]₀ = 0.10 μM 的條件下，測定各實驗生成總產物(P₁ + P₂)之初始速率(v₀)；再以 [E]₀/v₀ 對 1/[S]₀ 作圖([S]₀ = [S₁]₀ + [S₂]₀)而得下圖。



試回答下列各題。

編號：_____

(A) 利用 ES_1 和 ES_2 之穩態(steady-state)近似法，證明 $[ES_1] = \frac{[E]_o[S_1]/K_m}{1+[S_1]/K_m+[S_2]/K'_m}$ 和

$$[ES_2] = \frac{[E]_o[S_2]/K'_m}{1+[S_1]/K_m+[S_2]/K'_m} \quad \text{。 (8分)}$$

答：(A) 8% (B) 3% (C) 3% (D) 16% (E) 5%

(A) Steady-state approximation for ES_1 & ES_2 gives: (8%)

$$\frac{d[ES_1]}{dt} = k_1[E][S_1] - (k_{-1} + k_2)[ES_1] = 0; [ES_1] = \frac{k_1[E][S_1]}{k_{-1} + k_2} = \frac{[E][S_1]}{K_m} \quad (1)$$

$$\frac{d[ES_2]}{dt} = k'_1[E][S_2] - (k'_{-1} + k'_2)[ES_2] = 0; [ES_2] = \frac{k'_1[E][S_2]}{k'_{-1} + k'_2} = \frac{[E][S_2]}{K'_m} \quad (2)$$

Since the enzyme can exist in 3 forms (E, ES_1 , and ES_2), therefore

$$[E]_o = [E] + [ES_1] + [ES_2] = [E] \left(1 + \frac{[S_1]}{K_m} + \frac{[S_2]}{K'_m} \right)$$

$$\therefore \frac{[E]}{[E]_o} = \frac{1}{1+[S_1]/K_m+[S_2]/K'_m} \quad (3)$$

Substitution of eq. (3) into eq. (1) & eq. (2) gives

$$[ES_1] = \frac{[E]_o[S_1]/K_m}{1+[S_1]/K_m+[S_2]/K'_m}; [ES_2] = \frac{[E]_o[S_2]/K'_m}{1+[S_1]/K_m+[S_2]/K'_m}$$

(B) 導出產物 P_1 之生成速率的表示式。 (3分)

答：

$$v_1 = \frac{d[P_1]}{dt} = k_2[ES_1] = \frac{k_2[E]_o[S_1]/K_m}{1+[S_1]/K_m+[S_2]/K'_m}$$

(C) 導出產物 P₂ 之生成速率的表示式。(3 分)

答：

$$v_2 = \frac{d[P_2]}{dt} = k_2[ES_2] = \frac{k_2'[E]_o[S_2]/K'_m}{1 + [S_1]/K_m + [S_2]/K'_m}$$

(D) 試求 k₂、k₂'、K_m 和 K_m' 之值。(16 分)

答：

$$v_o = v_1 + v_2 = \frac{[E]_o(k_2[S_1]_o/K_m + k_2'[S_2]_o/K'_m)}{1 + [S_1]_o/K_m + [S_2]_o/K'_m}$$

$$R = 1; \frac{[E]_o}{v_o} = \frac{1/K_m + 1/K'_m}{k_2/K_m + k_2'/K'_m} + \frac{2}{k_2/K_m + k_2'/K'_m} \cdot \frac{1}{[S]_o}$$

$$\frac{2}{k_2/K_m + k_2'/K'_m} = 6.90 \times 10^{-7} \quad (1) \quad \frac{1}{K_m} + \frac{1}{K'_m} = 2 \times \frac{\text{intercept}}{\text{slope}} = 3498 \quad (2)$$

$$R = 4; \frac{[E]_o}{v_o} = \frac{0.2/K_m + 0.8/K'_m}{0.2k_2/K_m + 0.8k_2'/K'_m} + \frac{1}{0.2k_2/K_m + 0.8k_2'/K'_m} \cdot \frac{1}{[S]_o}$$

$$\frac{0.2}{K_m} + \frac{0.8}{K'_m} = \frac{\text{intercept}}{\text{slope}} = 1300 \quad (3) \quad \frac{1}{0.2k_2/K_m + 0.8k_2'/K'_m} = 1.22 \times 10^{-6} \quad (4)$$

From equations (2) & (3): K_m = 0.40 mM; (4%)

K_m' = 1.0 mM (4%)

Substitution of K_m & K_m' into equations (1) & (4) gives:

$$2500 k_2 + 1000 k_2' = 2.90 \times 10^6 \quad (1)' \quad 500 k_2 + 800 k_2' = 8.20 \times 10^5 \quad (4)'$$

$$\therefore \underline{k_2 = 1000 \text{ s}^{-1}}; \quad (4\%)$$

$$\underline{k_2' = 400 \text{ s}^{-1}} \quad (4\%)$$

(E) 當 S_1 和 S_2 之初始濃度均為 1.0 mM 時，試求 P_1 和 P_2 之生成初始速率的比值。(5分)

答：

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k_2/K_m}{k'_2/K'_m} = 6.25$$

2. 計算下列過程的熵變化，用理想氣體常數表示你的答案：

a) 理想氣體的等溫可逆膨脹，體積變為兩倍 (8分)

答：理想氣體的等溫可逆膨脹(ideal gas isothermal reversible expansion)，

$$\Delta E = q + w = 0,$$

$$q_{\text{rev}} = -w = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln 2$$

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = R \ln 2$$

b) 理想氣體的自由膨脹，體積變為兩倍 (8分)

答：熵是狀態函數，只要初始與最終狀態一樣，熵變化就一樣(entropy change is a state function, therefore)，所以 $\Delta S_{\text{free expansion}} = R \ln 2$

3. 用玻茲曼公式，計算下列系統在絕對零度的微觀態數及熵

a) 一莫耳的一氧化碳晶體。假設每個分子可有完全等價的兩個排列方式：CO 與 OC。(8分)

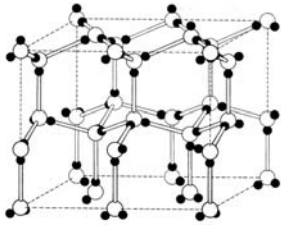
答：

每有 CO 有兩個取向，一莫耳共有 2^N 個微觀態(each CO has two optional directions, therefore, one mole of CO has 2^N microstates)。(4%)

用 Boltzmann 公式 (From Boltzmann formula for entropy)

$$S = k \ln \Omega = k \ln 2^N = Nk \ln 2 = R \ln 2 \quad (4\%)$$

- b) 一莫耳的冰，見下圖。假設每個氧原子有兩個氫氧共價鍵，以及兩個氫鍵，我們稱此為化學條件。(暗示：1. 一莫耳的冰中共有 $2N$ 的氫原子。2. 沿著相鄰的兩個氧原子上的氫原子，可有兩個位置，所以共有 2^{2N} 個微觀態 (microstates)。3. 然而並不是所有的微觀態都滿足化學條件，在這個問題中，你需要找出滿足微觀態的比例。)(8分)

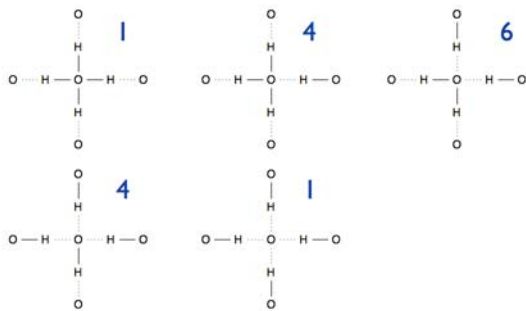


答：

一莫耳的冰中共有 $2N$ 的氫原子。

沿著相鄰的兩個氧原子上的氫原子，可有兩個位置，所以共有 2^{2N} 個微觀態 (microstates)。(one mole of ice water has two mole ($2N$) of H atoms, and each H atom may have two optional directions, therefore it may have total of 2^{2N} microstates)

然而並不是所有的微觀態都滿足化學條件，假設每個 OH_2 旁的氫原子是獨立的，則某個氧原子旁的四個氫原子可分為下列五種情形：(However, not every microstate is satisfied, they can be divided into the following situations, and each may have its own microstates as followings:)



滿足化學條件的比例是 (only the following ratio is satisfied)

$$\frac{6}{16}$$

所以所有的微觀態為 (therefore all the satisfied microstates is)

$$\Omega = \left(\frac{6}{16}\right)^N 2^{2N} = \left(\frac{3}{2}\right)^N \quad (4\%)$$

絕對零度的熵為 (the entropy at absolute zero is) $S = k \ln \Omega = k \ln \left(\frac{3}{2}\right)^N = R \ln \frac{3}{2}$

(4%)

4. 已知 Li^{2+} 是類氫原子,其原子光譜中來曼系列的第一條(波長最長的躍遷譜線的波數是 740747 cm^{-1}), (a) 試計算其雷得堡常數(Rydberg constant)($R_{\text{Li}^{2+}}$) 為多少?(5%) (b) 試估算其巴耳曼系列(Balmer series)的第一條譜線(最長波長)的波數為若干? (5%) (c) 試估算該離子的游離能為若干(cm^{-1})? (5分)

答：

(a) 來曼系列(Lyman series) $n_1=1$ $\bar{\nu} = R_{\text{Li}^{2+}} \left(1 - \frac{1}{n^2}\right)$, $n = 2, 3, 4, \dots$ $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$

$740747 \text{ cm}^{-1} = R_{\text{Li}^{2+}} \left(1 - \frac{1}{4}\right)$, $\therefore R_{\text{Li}^{2+}} = 987663 \text{ cm}^{-1}$ (5%)

(b) 巴耳曼系列(Balmer series) $n_1=2$, $\bar{\nu} = R_{\text{Li}^{2+}} \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2}\right)$, $n = 3, 4, \dots$ $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$

$\bar{\nu} = 987663 \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9}\right)$, $\bar{\nu} = 137175 \text{ cm}^{-1}$ (5%)

(c) 游離能(ionization energy) $\bar{\nu} = R_{\text{Li}^{2+}} \left(1 - \frac{1}{n^2}\right)$, $n \rightarrow \infty$ $\therefore \bar{\nu} = R_{\text{Li}^{2+}} = 987663 \text{ cm}^{-1}$

(5%)

5. 利用 Hückel 近似法來預測丙烯自由基($\text{C}_3\text{H}_5\cdot$) (a) π -電子在基態的能量(以 α and β 為表示單位), (8分) (b) 將該分子的 π -電子從基態打到第一激發態所需的能量為若干? (以 α and β 為表示單位) (4分)

答：

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\cdot$ $\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$, $x = 0, \pm\sqrt{2}$ $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$

$E = \alpha$, or $E = \alpha + \sqrt{2}\beta$, or $E = \alpha - \sqrt{2}\beta$

(a) ground state Pi energy, $E = 2(\alpha + \sqrt{2}\beta) + 1\alpha = 3\alpha + 2\sqrt{2}\beta$ (8%)

(b) the HOMO-LUMO gap is $\Delta E = \sqrt{2}\beta$ (4%)

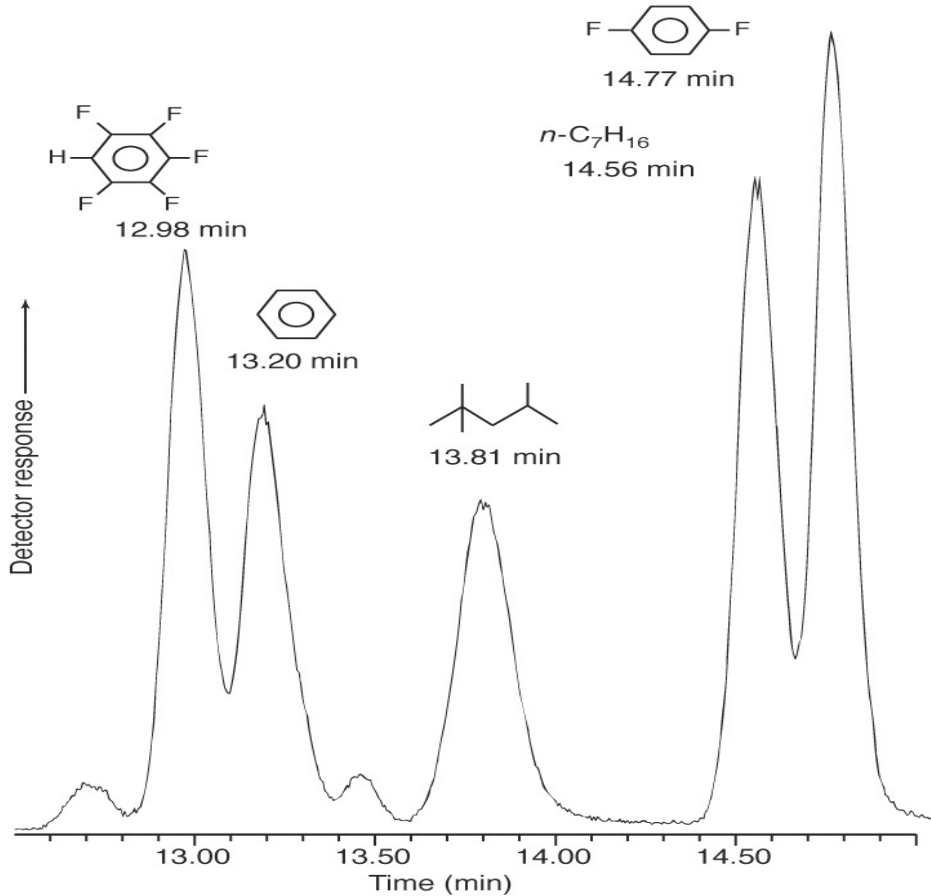
6. 試以分子軌域理論將 NO , NO^+ , and NO^- , 依穩定度由大到小的順序排列。(6分)

答：Stability in decreasing order, $\text{NO}^+ > \text{NO} > \text{NO}^-$

注意！！必須在各題題號後作答

題組八：化學分離 (共 30 分)

5-氟化苯及苯的層析圖如下：未滯留物種的沖提時間為 1.06min，開放管柱的長度為 30m，內徑為 0.530mm，管徑內靜相的厚度為 3.0 μm



1. 試求出兩個化合物的容積因子(capacity factor, k) (5分)

答：I-1. C_6HF_5 : $(12.98-1.06)/1.06=11.25$

C_6H_6 : $(13.20-1.06)/1.06=11.45$

2. 試求出選擇因子(selectivity factor, α) (5分)

答：I-2. $\alpha=11.45/11.25=1.018$

編號： _____

3. 如果兩物質的半波寬($W_{1/2}$)為 5-氟化苯(0.124min)與苯(0.121min)，計算這兩個化合物的理論板高(5 分)

答： C_6HF_5 : $N=5.55 \times (12.98)^2 / (0.124)^2 = 6.08 \times 10^4$; $H=L/N = 30m / 6.08 \times 10^4 = 0.493mm$

C_6H_6 : $N=5.55 \times (13.20)^2 / (0.121)^2 = 6.6 \times 10^4$; $H=L/N = 30m / 6.6 \times 10^4 = 0.455mm$

4. 量測圖中的峯底部寬度(W)，計算這兩個化合物之理論板數(5 分)

答： $W(C_6HF_5)=0.22$; $W(C_6H_6)=0.239$

C_6HF_5 : $N=16 \times (12.98)^2 / (0.220)^2 = 5.57 \times 10^4$;

C_6H_6 : $N=16 \times (13.20)^2 / (0.239)^2 = 4.88 \times 10^4$;

5.根據 I-4 的答案，求解此二者之間的解析度(5 分)

答： $Resolution = (13.2-12.98)/0.229=0.96$

題組九：環境議題 (共 25 分)

編號：_____

1. 課堂上介紹過"持久性有機污染物(POPs)"，皆是有機氯化物，請列出其四個顯著的特性。

答：

1. 在環境中穩定不易分解
2. 水溶性低
3. 易溶於碳氫化合物的環境，如活體的脂肪
4. 對蟲類有高毒性，對人類為低毒性

2. 請將 2.0 mg/L 以 "parts-per" 表示: 2.0 ppm _____ (如 ppm, ppb or ppt).

3. 克大法 (**Kjeldahl nitrogen analysis**)常用來檢測樣品中氮含量，也用來檢測奶製品中蛋白質含量，請以化學反應式說明此檢測方法的原理。

答：

1. 消化 $C, H, N \rightarrow NH_4^+ + CO_2 + H_2O$ (in Boiling H_2SO_4)
2. 中和 $NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3(g) + H_2O$
3. 蒸餾進入鹽酸 $NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$
4. 逆滴定過剩鹽酸 $NH_3: H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$

4. 若有一氨基酸溶液，以克大法檢測出其中含有一莫耳的氮含量，若黑心商人又添加了一莫耳的三聚氰胺於其中，請問理論上氮含量會增加幾倍？

答：6 倍

題組十：光譜原理 (共 25 分)

編號：_____

1. 解釋或定義下列光譜測定原理: (9 分)

A. 化學發光 chemiluminescence

答：化學反應發生時產生激態分子，藉由放光形式降回基態。

B. 比爾定律 Beer-Lambert's Law (in molarity)

C. 斯托克飄移 stokes shift

D. 比爾定律 Beer-Lambert's Law (in molarity)

答： $A = \epsilon bc$

A: 吸收度(無單位)

ϵ : 消光係數，單位 $L mol^{-1} cm^{-1}$

B: 光徑長度，公分

C: 濃度 (M)

E. 斯托克飄移 stokes shift

答：stokes shift 係指入射激發光與放出光波的波長不同，偏移後的螢光波長會較入射光有更長的波長。

2. 請描述電磁波光譜的各波長區段，並說明各區段所對應的量子變化 (quantum change)與所屬光譜類型(type of spectroscopy)。(16 分)

答：

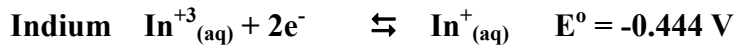
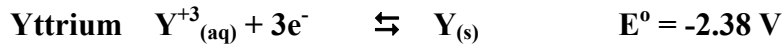
Type of quantum change:	Change of spin		Change of orientation	Change of configuration	Change of electron distribution		Change of nuclear configuration
	10^{-2}	1	100	10^4	10^6	10^8	Wavenumber, cm^{-1}
	10 m	100 cm	1 cm	100 μm	1000 nm	10 nm	100 pm
	3×10^6	3×10^8	3×10^{10}	3×10^{12}	3×10^{14}	3×10^{16}	3×10^{18}
	10^{-3}	10^{-1}	10	10^3	10^5	10^7	10^9
Type of spectroscopy:	NMR	ESR	Microwave	Infrared	Visible and ultraviolet	X-ray	g-ray

© 2004 Thomson - Brooks/Cole

題組十一：電化學 (共 20 分)

編號：_____

1. 請使用下列特殊原料製造電池: 銦Indium 以及 鈮Yttrium.



以標準電池表示法，標示出正極、負極、陽極、陰極、電流、氧化半反應與還原半反應的所在位置。最後，請寫出淨反應、預期電壓並完成電池的表示式(line diagram).

答：

電流由右向左

右邊:

正極

陰極

還原反應

銦In的半反應

使用Pt為電極，因為物種皆為離子

左邊

負極

陽極

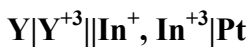
氧化反應

鈮Y的半反應

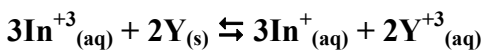
電極為金屬 Y

Y^{+3} 在溶液中

Line diagram:



Net reaction:



$$\text{Potential} = -0.44 - (-2.38) = 1.94\text{V}$$