

# 第二十九屆國際化學奧林匹亞競賽理論試題

蒙特婁 1997 星期四 七月十七日

將你的姓名及個人編號寫在每題的答案卷右上角。

監考員說“START”後才可開始。

你有 5 小時的解答及作答時間。在監考員喊“STOP”後，馬上停止，並交回你的答案卷。

所有的答案均須寫在所指定的位置，寫在其他的地方的資料不予計分。答案卷的背面不要寫任何字。如需額外的紙張書寫或更新答案卷，可向監考員索取。

只能用大會提供的筆作答，計算機可使用自己的或大會提供的

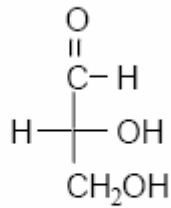
## 第一題 (15 分)

化合物 **X** 存在於棉花子中，是一個參醣(trisaccharide)。化合物 **X** 不會與本氏液(Benedict's solution)或 菲林試液(Fehling's solution)反應，也不會有變旋化現象(mutarotate)。其以酸水解後會產生三個不同的右旋-六碳醣(D-hexose)**A**,**B**, 及 **C**。化合物 **A**, **B** 以及化合物 **1**(見下方)在與過量的酸性苯 (acidic phenylhydrazine)反應時所產生的 (osazone)均相同。化合物 **C** 與硝酸反應時所得的 **D** 不具光學活性。克連尼-費雪(Kiliani-Fischer)方法被用以探討 右旋-甘油醛(D-glyceraldehyde)與化合物 **C** 的立體化學組態(configuration)的關連性，能生成化合物 **C** 的丁醛糖(aldotetrose)中間物被硝酸氧化時，產物不是內消旋(meso)化合物。當 化合物 **A** 以硝酸處理時，其生成之醛糖二酸(aldaric acid)具有旋光性。化合物 **A** 與 **B** 均會與 5 當量的 HI 反應，1 莫耳的 **A** 會生成 5 莫耳甲酸及 1 莫耳甲醛；而 1 莫耳的 **B** 則會生成 3 莫耳甲酸，2 莫耳甲醛，以及 1 莫耳的二氧化碳。**A** 與 **B** 均與相同的一個丁醛糖有關連性，而 **C** 則與此丁醛糖的一個非鏡像異構物(diastereomer)具有 關連性。將化合物 **X** 進行 甲基化(methylation)後，再將之水解，會產生一個 2,3,4-三-O-甲基-右旋-六碳醣 **E** (由 **A** 所衍生)，一個 1,3,4,6-四-O-甲基-右旋-六碳醣 **F** (由 **B** 所衍生)，以及一個 2,3,4,6-四-O-甲基-右旋-六碳醣 **G** (由 **C** 所衍生)。

i) 在答案紙上，畫出 **A**,**B**,**C**,及 **D** 的費雪投影式(Fischer projection)。

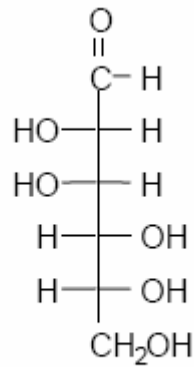
ii) 在答案紙上，選出化合物 **E**,**F**,及 **G** 之正確環的大小的 Haworth 投影式並將其完成，且清楚的標示出其立體化學。兩種可能的向差異構物形式(anomeric forms)均可視為正確答案。

iii) 決定化合物 **X** 中三個單糖的正確連接次序，並在答案紙上，用畫底線的方式選出正確者。



D-Glyceraldehyde

右旋-甘油醛

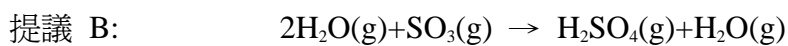
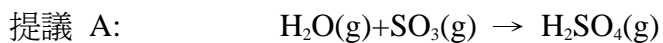


Compound 1

化合物 1

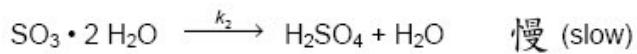
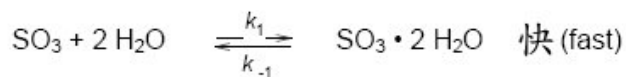
## 第二題 (15 分)

麻省理工學院的 Molina 教授，在 1995 年以大氣化學的工作獲諾貝爾化學獎。他研究了一產生  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的酸雨過程。他提議了兩個可能的反應：



i) 應用簡單碰撞理論，A 與 B 的反應級數應為多少？

提議 B 被認為分成以下二步，



( $\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  是一個由氫鍵形成的複合體，且  $k_2 \ll k_1$  或  $k_{-1}$ )

- ii) 應用恆定態(steady states)假設，導出 B 之第二步反應機構的反應速率定律及其反應級數。
- iii) 最近以量子化學理論計算 A、B 之活化能為

對提議 A  $E_A = + 80 \text{ kJ mol}^{-1}$

對提議 B  $E_B = - 20 \text{ kJ mol}^{-1}$

對 A 與 B 分別列出其速率常數與溫度的關係 (阿瑞尼士關係, Arrhenius relationship) ,

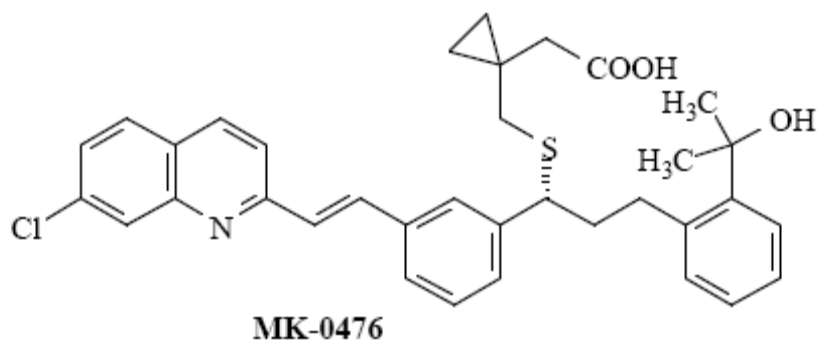
並預測速率常數隨溫度的變化。

iv)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的形成在高空 ( $T = 175 \text{ K}$ ) 比在地表 ( $T = 300 \text{ K}$ ) 要快。根據(iii)中的活化能與你對阿瑞尼士方程式 之了解, A 與 B 哪一種提議在高空的大氣中( $T=175\text{K}$ )是主要的反應機制?

### 第三題 (15 分)

加拿大蒙特婁的 Merck Frosst 公司開發出一個極有潛力的氣喘藥，稱為 MK-0476，其結

構式如下：



在開發過程中，他們設計了一個簡單有效的途徑，由雙乙酯 **A** 製備 MK-0476 中含有硫基的部份，其過程如下圖所表示。

- i. 將此合成過程的中間產物 **B-F** 的結構式畫出。

在合成 的最後的 某一個步驟中，牽涉到用上述 硫醇酸 **G** 的雙鋰鹽 (dilithium salt) 與

MK-0476 分子的其他部份的偶和反應，反應如下：

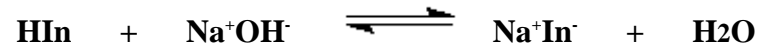
- ii)根據觀察到的立體化學，說明此偶和反應的反應機構是那一個類型。
- iii)如果反應機構確實如你所回答的，那麼如果將上述硫醇離子以及化合物 **H** 的濃度同時各增加成爲三倍時，整個反應速率會有什麼變化？
- iv)利用 溴乙烷(bromoethane)從事此親核性取代反應的模型研究(model study)，可更佳的掌握此 偶和反應。畫出當一莫耳當量的溴乙烷與下述混合物反應時最主要的一個產物：
- a) 化合物 **G** 以及二莫耳當量的鹼
- b) 化合物 **G** 以及一莫耳當量的鹼
- v)化合物 **G** 會進行氧化性雙合(oxidative dimerization)的副反應(side reaction)。畫出此雙合產物的結構，並標示出所有未鍵結的電子(non-bonded electrons)。

#### 第四題 (15 分)

本題大會亦提供繪圖紙

如果你採用，在繪圖紙的右上方寫下你的姓名與編號

**HIn** 是一種弱酸性的指示劑



或



常溫時，此指示劑的酸解離常數： $K_a=2.93 \times 10^{-5}$

在 1.00cm 長的吸光槽(cell)中， $5.00 \times 10^{-4}\text{M}$  此種指示劑的溶液在強酸性與強鹼性

溶液中的吸光度(absorbance)資料如下表

### Absorbance Data (A)

---

$\lambda$ , nm	pH = 1.00	pH = 13.00
400	0.401	0.067
470	0.447	0.050
485	0.453	0.052
490	0.452	0.054
505	0.443	0.073
535	0.390	0.170

---

<b>555</b>	<b>0.342</b>	<b>0.342</b>
------------	--------------	--------------

<b>570</b>	<b>0.303</b>	<b>0.515</b>
------------	--------------	--------------

<b>585</b>	<b>0.263</b>	<b>0.648</b>
------------	--------------	--------------

<b>615</b>	<b>0.195</b>	<b>0.816</b>
------------	--------------	--------------

<b>625</b>	<b>0.176</b>	<b>0.823</b>
------------	--------------	--------------

<b>635</b>	<b>0.170</b>	<b>0.816</b>
------------	--------------	--------------

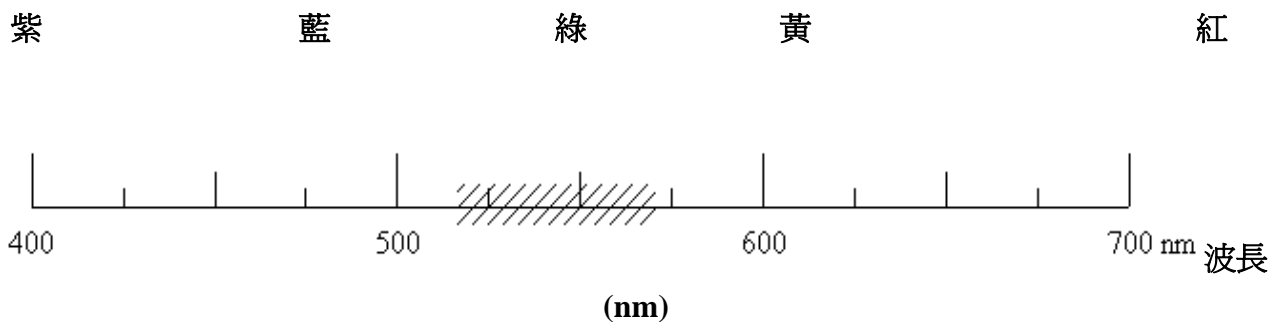
<b>650</b>	<b>0.137</b>	<b>0.763</b>
------------	--------------	--------------

<b>680</b>	<b>0.097</b>	<b>0.588</b>
------------	--------------	--------------



i) 預測此指示劑 a)酸式 b)鹼式 所觀察到的顏色

在答案卷中繪出相當於指示劑顏色的波長範圍(約 50nm 寬)。例如，若觀測色為綠色，則你的答案如下:



ii) 一濾色鏡置於光源與樣品間，在強酸中測吸光時，應該用什麼濾色鏡比較合適？

iii) 在強鹼中，用什麼波長範圍做吸光分析最合適??

iv)  $1.00 \times 10^{-4} \text{M}$  溶液之指示劑，在鹼式條件下，以 545nm 光通過 2.50cm 吸光槽時，其吸光度(absorbance)為多少？

v) 在強酸溶液(HCl, pH=1)及強鹼溶液(NaOH, pH=13)中各配製指示劑液，在 490nm 及 625nm 測其吸光度與濃度的關係，發現都是線性關係。

在此二波長範圍之莫耳吸光度分別為

	$\epsilon$ 490	$\epsilon$ 625
	$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$
HIn (HCl)	$9.04 \times 10^2$	$3.52 \times 10^2$

$$\text{In}-(\text{NaOH}) \quad 1.08 \times 10^2 \quad 1.65 \times 10^3$$

計算在 1.00cm 吸光槽中， $1.80 \times 10^{-3} \text{M}$  (莫耳/升) 指示劑 (HIn) 水溶液在此二波長的吸光度。

### 第五題 (15 分)

鐵金屬在 1811 K 熔化。在室溫與熔點之間，鐵可以數種結晶態存在。室溫至 1185 K 間，鐵是體心立方的結構(bcc)，稱為  $\alpha$ -鐵。在 1185 K 至 1667 K 間，結構變成面心立方(fcc)，稱為  $\gamma$ -鐵，1667 K 以上至熔點，鐵變回為 bcc，與  $\alpha$ -鐵類似，稱為  $\delta$ -鐵。

- i.) 已知在 293K 時，純鐵的密度為  $7.874 \text{ g/cm}^3$
- 計算鐵的原子半徑 (以 cm 表示)
  - 估計在 1250K 鐵之密度 (以  $\text{g/cm}^3$  為單位)

註：忽視金屬的熱膨脹性。

很清楚地定義任何你所用的符號，如  $r = \text{Fe}$  原子的半徑

鋼是鐵與碳的合金，碳存在於鐵晶格的間隙洞中。碳的含量通常在 0.1%至 4.0%間。在熔爐中，含碳量 4.3% (重量百分率) 的鐵較易熔化。若此化合物迅速冷卻，碳可分布在  $\alpha$ -鐵當中。此一固體稱為 martensite，它很硬而脆，其晶體結構與  $\alpha$ -鐵(bcc)相同。

ii.) 設碳原子均勻分布在鐵的結構中：

- 在含碳 4.3% (重量百分率) 的 martensite 中，估計每單位晶格內平均含幾個碳原子？
- 估計此物的密度 (單位為  $\text{g/cm}^3$ )

原子量與常數：

$$M_{\text{Fe}} = 55.847 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M_{\text{C}} = 12.011 \text{ g mol}^{-1}$$

$$N_A = 6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

第六題 (15 分)

- a. 世界上白金族的供應主要來自銅與鎳電解精煉之殘餘物。下頁為白金與鈀冶煉的流程圖。
- 繪出  $\text{PtCl}_6^{2-}$  與  $\text{PdCl}_4^{2-}$  負離子的幾何結構。
  - 繪出單分子  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  的所有可能的立體化學結構。並標出所繪圖的正確立體化學描述。
  - 在流程圖第二步中的  $\text{FeSO}_4$  之角色為何？並寫下此步驟  $\text{FeSO}_4$  的反應平衡方程式。
  - 寫出  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  在空氣中燃燒產生  $\text{Pd}$  之平衡方程式。此反應中，何者被氧化，何者被還原？

\*\*\*\*\*

- b. 某一主族元素(main group)的氯化物(24.71g)與氨(10.90g)反應，產生一混合物含氯化銨(25.68g)，及固體元素 A(2.57g)，及一金黃色的此元素的氮化物(7.37g)。反應為



(其中  $n, m, p, q, r, w, x, y$  和  $z$  是待決定的係數)

此氮化物若以鎚擊之則爆炸。但若緩熱之，則進行聚合反應，產生一黃銅色、纖維狀固體，具導電性。元素 A 加熱時，亦產生聚合反應，得一線性高分子。

原子量：MCl = 35.453 g mol<sup>-1</sup> MN = 14.007 g mol<sup>-1</sup> MH = 1.008 g mol<sup>-1</sup>

- A 是什麼元素？
- 寫出上述氯化物與氨反應之完整平衡的反應方程式。

iii. 根據一般的計算氧化數規則，寫出在此反應中涉及氧化還原過程的均衡半反應方程式

第七題 (15 分)

- a. 1 莫耳氯氣  $\text{Cl}_2(\text{g})$  起始溫度為 300 K，壓力為  $1.01325 \times 10^7 \text{ Pa}$ ，對一定外壓  $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$  膨脹，膨脹末壓力為  $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。設此氣體遵守理想氣體定律，此氣體膨脹之後，溫度變為 239K(即  $\text{Cl}_2$  的正常沸點)，此時，有 0.100 莫耳之液體  $\text{Cl}_2$  凝結。

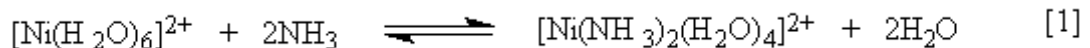
在正常沸點時， $\text{Cl}_2(\text{l})$  之汽化熱為  $20.42 \text{ kJ mol}^{-1}$ ， $\text{Cl}_2(\text{g})$  之定容莫耳熱容量  $C_v = 28.66 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 。 $\text{Cl}_2(\text{l})$  之密度為  $1.56 \text{ g/cm}^3$ (在 239K)。設氣體  $\text{Cl}_2(\text{g})$  之  $C_p = C_v + R$

(1 atm =  $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,  $R = 8.314510 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.0820584 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )

- i. 繪出  $\text{Cl}_2$  完全的分子軌域之描述，或寫出  $\text{Cl}_2$  完整的電子組態，預測其鍵序(bond order)，此物是逆磁(diamagnetic)、鐵磁(ferromagnetic)，或是順磁(paramagnetic)？
- ii. 對以上之變化，計算系統之內能變化( $\Delta E$ )及熵變化量( $\Delta S_{\text{sys}}$ )

\*\*\*\*\*

b.) 在 298K 進行以下之反應：



$$\ln K_c = 11.60 \text{ 且 } \Delta H_o = -33.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln K_c = 17.78 \text{ 且 } \Delta H_o = -37.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(註) *en* 是 ethylenediamine (為一中性雙芽配位基)

$$(R = 8.314510 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.0820584 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$$

計算[3]式在 298K 之  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ , 及  $K_c$ 。



### 第八題 (15 分)

由  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$  及蒸餾水製備一  $100.0\text{cm}^3$  之電解質溶液, 其中  $\text{H}^+$  及  $\text{Cu}^{2+}$  濃度為  $c_{\text{H}^+}=1.000\text{M}$ ,  $c_{\text{Cu}^{2+}}=1.000\times 10^{-2}\text{M}$ 。將兩塊正方形之白金電極插入此溶液, 兩塊都是單晶, 以 (100) 面浸入, (其他五面用穩定的絕緣體貼住)。浸泡的表面積都各為  $1.000\text{cm}^2$ 。當電解時, 以  $2.0000 \text{ C}$  之電量通過陽極與陰極後。在陰極, 同時有兩個過程在發生: 一層一層磊晶的  $\text{Cu}$  形成, 以及氫氣產生。在陽極, 有氧氣 ( $\text{O}_2$ ) 產生。氫氣假定為理想氣體, 在以下條件收集在瓶中

$$T=273.15\text{K} ; P_{\text{H}_2}=1.01325\times 10^4\text{Pa} ; \text{H}_2 \text{ 體積}=2.0000\text{cm}^3$$

- i. 寫下在兩電極發生的反應方程式。
- ii. 計算在陰極產生之  $\text{H}_2$  氣體之莫耳數與析出之  $\text{Cu}$  的莫耳數
- iii. 計算在  $\text{Pt}(100)$  陰極上析出的  $\text{Cu}$  有幾層?

註:  $\text{Pt}$  的晶格常數  $a$  為

$$a_{\text{Pt}}=3.9236\times 10^{-8}\text{cm}$$

$\text{Pt}$  和  $\text{Cu}$  都是面心立方(fcc)晶體結構

原子量與常數：

$$M_H = 1.00795 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M_{Cu} = 63.546 \text{ g mol}^{-1}$$

$$e = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$F = 96485.3 \text{ C mol}^{-1}$$

$$R = 8.314510 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.0820584 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$V_m = 22.4141 \text{ dm}^3$$

$$1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$N_A = 6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$