

2010 年第四十二屆國際化學奧林匹亞競賽 --理論試題與評分標準(2)

臺灣第 19 屆參加化奧賽工作委員會

問題五

佔總分7%

5a-1	5a-2	5b	5c	5d	5e	5f	Task 5
1	1	2	2	3	4	5	18

當X原子吸收能量超過其游離能之光子時，原子會游離產生 X^+ 離子並釋出電子(稱為光電子)。此過程遵守能量守恆，如圖1所示，亦即

光子能量($h\nu$) = 游離能(IE) + 光電子之動能

當分子，例如 H_2 ，吸收短波長之光時，光電子會釋出，並產生具有不同振動態之 H_2^+ 。光電子光譜係光電子數目對光電子動能之作圖。圖2為在最低振動態之 H_2 照射21.2eV單色光時所產生之代表性光電子光譜，超過6.0eV時，未偵測到任何光電子。eV為能量單位，而1.0eV相當於 1.6×10^{-19} J。

a-1) 求 H_2 ($\nu = 0$)和 H_2^+ ($\nu_{ion} = 0$)之能量差

ΔE_{A1} (eV)至小數點下第一位。 ν 和 ν_{ion} 分別代表 H_2 和 H_2^+ 之振動量子數。

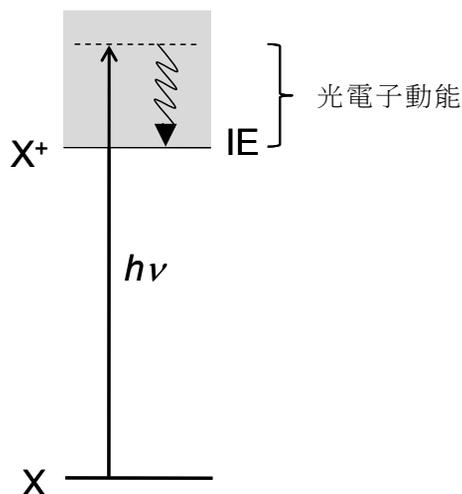


圖 1、光電子光譜示意圖

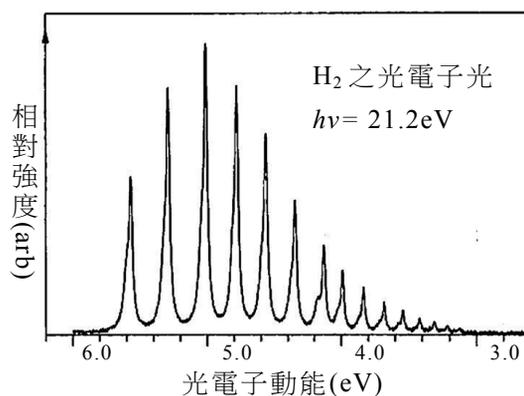


圖 2、 H_2 之 光電子光譜。入射光能量為 21.2 eV。

解：在圖2中，5.8eV的特別波峰對應到反應 $H_2(v=0) \rightarrow H_2^+(v_{ion}=0) + e$ 中，所產生的電子的最高動能。因此，

$$\Delta E_{A1} = 21.2 \text{ eV} - 5.8 \text{ eV} = 15.4 \text{ eV} \quad (1 \text{ 分})$$

a-2) 求 $H_2^+(v_{ion}=0)$ 和 $H_2^+(v_{ion}=3)$ 之能量差 ΔE_{A2} (eV) 至小數點下第一位。

解：從圖2可以估算 ΔE_{A2} 的能量介於 $H_2^+(v_{ion}=0)$ 與 $H_2^+(v_{ion}=3)$ 之間，約略為 0.8 eV。 (1分)

b) 氫原子之電子能階 E_n^H 可用下式表示

$$E_n^H = -\frac{Ry}{n^2} \quad (n=1, 2, 3L)$$

式中， n 為主量子數， Ry 則為具有能量單位之常數。氫原子 $n=1$ 至 $n=2$ 之能量為 10.2 eV。求氫原子之游離能 E_B (eV) 至小數點下第一位。

解：相對應的電離能為 $n=\infty$ ，因此

$$\Delta E_{n=2-n=1} = \frac{3}{4} Ry$$

$$\Delta E_{n=\infty-n=1} = Ry$$

所以電離化所需要的能量為 4/3 倍大於拉曼 α 線系的躍遷能量

$$E_B = 10.2 \text{ eV} \times \frac{4}{3} = 13.6 \text{ eV}$$

$$E_B \text{ (eV)} = 13.6 \text{ eV} \quad (1 \text{ 分})$$

c) 由 $H_2(v=0)$ 產生 2 個電子激發態氫原子 $H^*(n=2)$ 之低限能，經實驗測得為 24.9 eV。求 H_2 之鍵能 E_C (eV) 至小數點下第一位。

解： $24.9 \text{ eV} = \text{氫分子的鍵結能} + 10.2 \text{ eV} + 10.2 \text{ eV}$ 。

所以氫分子鍵結能 = 4.5 eV

$$E_C \text{ (eV)} = 4.5 \text{ eV} \quad (2 \text{ 分})$$

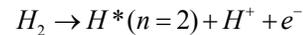
d) 根據能量循環，求 H_2^+ 之鍵能 E_D (eV) 至小數點下第一位。若你未能求得 E_B 和 E_C ，則分別用 15.0 eV 和 5.0 eV 代表 E_B 和 E_C 。

解：從圖3，

$$E_D = E_B + E_C - E_{A1} = 13.6 + 4.5 - 15.4 = 2.7 \text{ eV}$$

$$E_D \text{ (eV)} = 2.7 \text{ eV} \quad (3 \text{ 分})$$

e) 求下列解離-游離反應之低限能 E_E (eV) 至小數點下第一位，



若你未能求得 E_B 和 E_C ，則分別用 15.0 eV 和 5.0 eV 代表 E_B 和 E_C 。

解：從圖3，游離電離反應 ($H_2 \rightarrow H^*(n=2) + H^+ + e^-$) 的閾值能量，

$$E_B + E_C + 10.2 \text{ eV} = 13.6 + 4.5 + 10.2 = 28.3 \text{ eV}。$$

$$E_E \text{ (eV)} = 28.3 \text{ eV} \quad (4 \text{ 分})$$

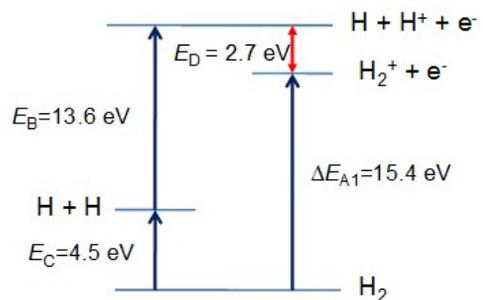
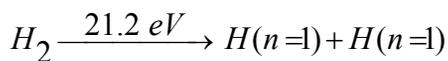


圖 3

- f) 當 H_2 吸收 21.2 eV 之單色光時，下列解離過程會同時產生。



二個氫原子會以相同的速率往相反的方向運動。求上式反應中所產生之氫原子的速率 u ($m \text{ s}^{-1}$)。假設 H_2 為靜止。若你未能求得 E_C ，則用 5.0 eV 代表 E_C 。

解：多餘的能量為 16.7 eV ($= 21.2 \text{ eV} - 4.5 \text{ eV}$)。因為經由光解作用而產生的兩顆氫原子，多餘能量的一半被釋放出來當成氫原子的平移能量。

$$\frac{1}{2}mu^2 = 8.35 \text{ eV} = 1.34 \times 10^{-18} \text{ J}$$

$$m = \frac{1.008 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

(2 分)

然後，

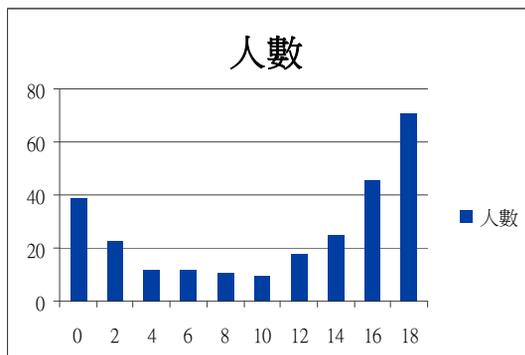
$$u^2 = 1.6 \times 10^9 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$$

$$u \approx 4.0 \times 10^4 \text{ m s}^{-1}$$

$$u \text{ (m/s)} = 4.0 \times 10^4 \text{ m/s}$$

(5 分)

267位選手解題統計：



問題六

佔總分6%

6a	6b	6c	6d	Task 6
5	4	6	11	26

仔細閱讀下面有關 A, B, C 和 D 等 4 種不同的有機異構物 (organic isomer) 的資料，這四個化合物分子式皆為 $C_8H_{10}O$ 且是皆含有苯環結構的異構物。如果有任何立體異構物，畫出所有的異構物，任何錯誤的異構物都會被扣分。

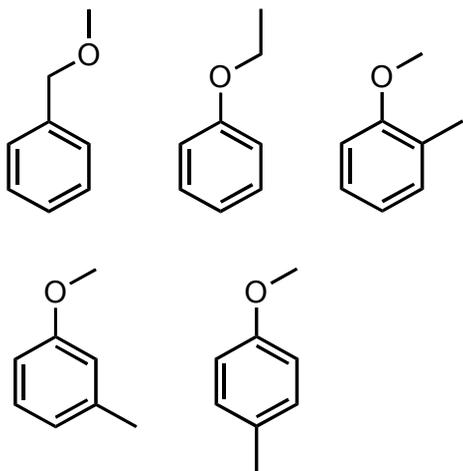
- (1) 在室溫條件下，如果將一小塊鈉金屬分別加入含有化合物 A 或 B 或 C 的試管中時，發現只有含化合物 C 的試管會冒氫氣。
當氯化鐵 ($FeCl_3$) 的溶液加入含有 C 或 D 的試管時，含有化合物 C 的試管沒有顏色的變化，但含有化合物 D 的試管則有顏色的變化。
- 如果 (2) 將過錳酸鉀水溶液 ($KMnO_4(aq)$) 加入後並且加熱溶液，化合物 A 可被氧化，將加熱後的溶液經酸化處理後可分離得到苯甲酸。
- 如果 (3) 將苯環上的一個氫被一個氯原子取代時，化合物 B 可得到四種不同的單一氯化的結構異構物 (structural isomer)；而化合物 D 則只產生兩種不同的單一氯化的結構異構物。
- 如果用氫氣及催化劑將化合物 C 或 D 上的苯環還原而變成飽和的醇類時，發現化合物 C 並不會產生具不對稱性質的碳 (no stereogenic carbons)；但化合

物D所生成的飽和的醇類卻含有不對稱性質的碳 (stereogenic carbon(s))。

- a) 在這些分子式皆為 $C_8H_{10}O$ 且含有苯環結構的異構物中，畫出那些化合物是在畫線的步驟

(1)中不會產生氫氣。步驟(1)的操作步驟是可直接將一小塊鈉加入液體的樣品中進行測試；但如果樣品是固體時，則須先將樣品溶於非質子性的溶劑成高濃度的溶液後再加入一小塊鈉進行測試。

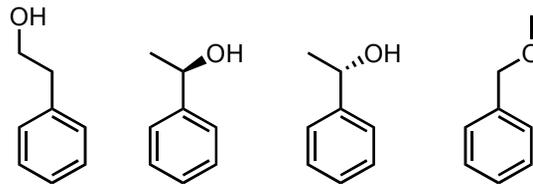
解：



每一個結構1分；錯誤的異構物每個扣1分；整題分數 ≥ 0 (沒有負分)。

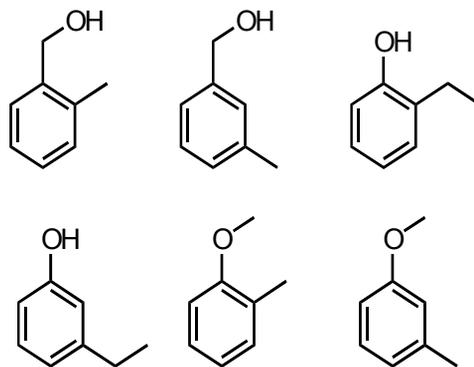
- b) 在這些分子式皆為 $C_8H_{10}O$ 且含有苯環結構的異構物中，畫出那些化合物是屬於畫線的步驟(2)中可以被過錳酸鉀水溶液氧化並且產生苯甲酸。

解：每一個結構1分；錯誤的異構物每個扣1分；整題分數 ≥ 0 (沒有負分)。



- c) 在這些分子式為 $C_8H_{10}O$ 且含有苯環結構的異構物中，畫出那些化合物是屬於畫線的步驟(3)中，當苯環上的一個氫被氯原子取代時，可以產生四種不同種類的單一氯化結構異構物。

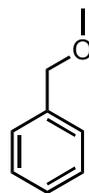
解：



每一個結構1分；錯誤的異構物每個扣1分；整題分數 ≥ 0 (沒有負分)。

- d) 畫出化合物A, B, C及D所有可能的結構。如果有超過一種以上的可能性時，畫出所有可能的異構物。

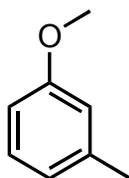
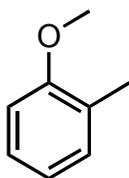
解：A.



(1分)

錯誤的異構物每個扣1分；整題分數 ≥ 0 (沒有負分)。

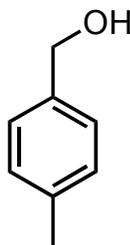
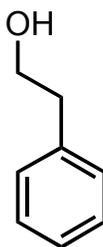
B.



(每個1分)

錯誤的異構物每個扣1分；整題分數 ≥ 0 (沒有負分)。

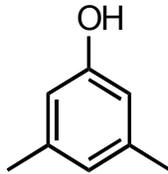
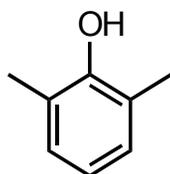
C.



(每個2分)

錯誤的醇/酚扣1分；醚扣2分；整題分數 ≥ 0 (沒有負分)。

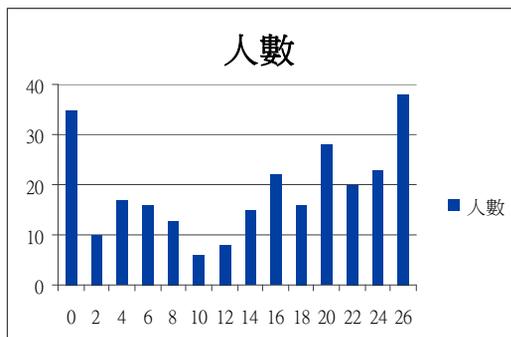
D.



(1分)

錯誤的醇/酚扣1分；醚扣2分；整題分數 ≥ 0 (沒有負分)。

267位選手解題統計(第6題):

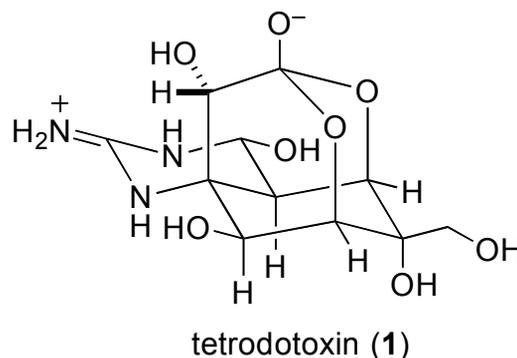


問題七

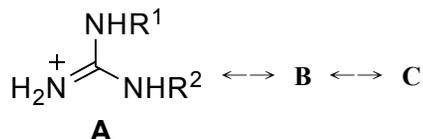
佔總分7%

7a	7b	7c	7d	Task 7
4	9	6	5	24

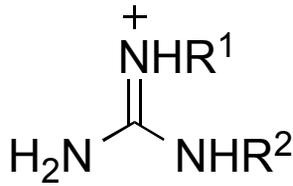
有一些特殊河豚類的魚，像Fugu在日本，是屬於可食用且高評價的食品。由於此河豚類的魚的內臟(特別是卵巢及肝臟)因含有tetrodotoxin的劇毒，常常導致因攝取此類食物而中毒。從20世紀開始，人們便嘗試進行有關tetrodotoxin (1)的研究，而tetrodotoxin的結構終於在1964年時於被闡釋清楚。



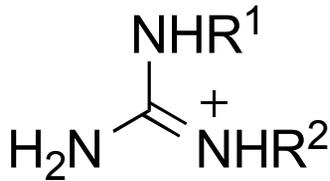
- a) tetrodotoxin中的guanidine group顯示具有強鹼的特性，guanidinium ion (guanidine的陽離子)是由guanidine group經質子化而生成，它因有共振的特性而具有特別穩定的性質，畫出共振結構B和C。



解：B



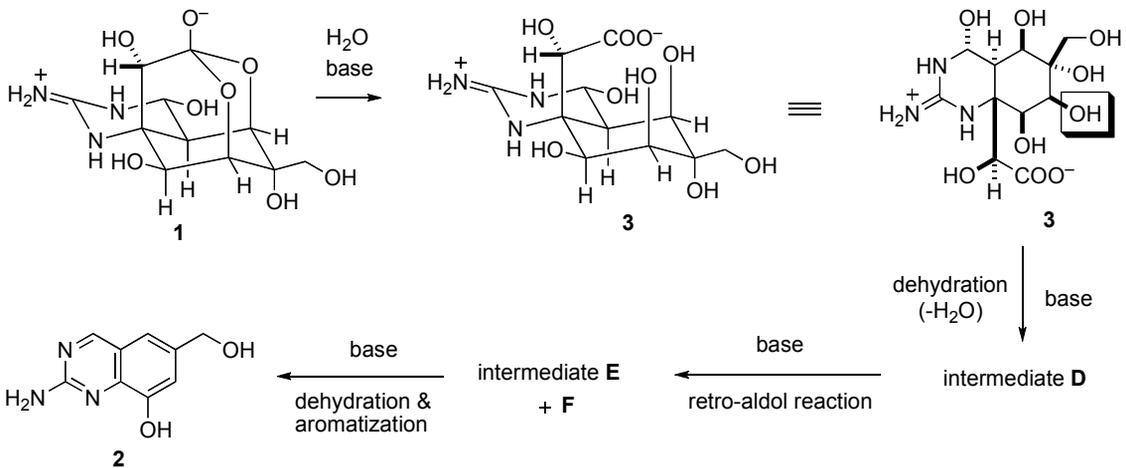
C



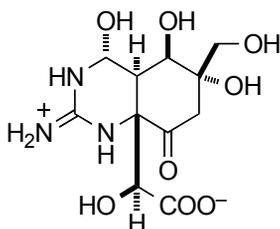
(每個2分)

- b) 在研究 tetrodotoxin 的結構時，一系列製備 tetrodotoxin 的衍生物的反應已被嘗試。如果將 tetrodotoxin (1) 和氫氧化鉀的酒精溶液反應並加熱處理後，

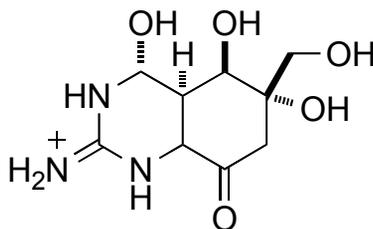
可以得到 quinazoline 的衍生物 2，分析化合物 2 可提供我們瞭解有關 tetrodotoxin 的基本架構方面的訊息。此反應的反應機構可描述如下：首先，tetrodotoxin 先被水解成羧酸根 3；接著被框出來的羥基 (hydroxyl group) 因鹼的作用可進行脫去反應 (eliminated) 而產生中間產物 D；接著中間產物 D 再進行一個逆 -aldol 的反應 (retro-aldol reaction) 而打斷一個碳-碳鍵並產生中間產物 E 和 F；最後中間產物 E 再進行脫水反應 (dehydration) 和芳香化反應 (aromatization) 而產生 quinazoline 的衍生物 2。根據上面敘述，畫出中間產物 D，E 和 F 的結構。



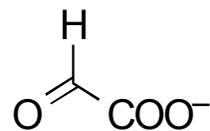
解：D



E



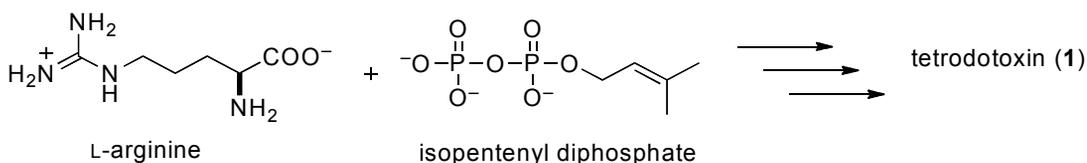
F



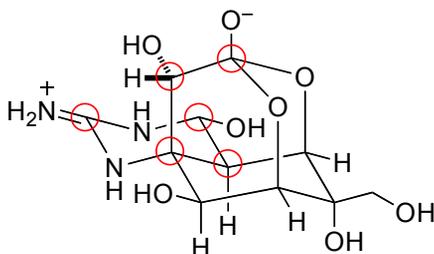
(每個3分)

其他的立體結構是可以被接受的。每一個的自由形式是可以接受的。互變異構物關於胍基團的部分都可以接受。烯醇的形式是可以接受的。除水的產物與兩性結構是可以接受的。

- c) 雖然有關如何經由生化步驟來合成 tetrodotoxin 的研究仍待釐清中，但有一種說法是可以使用 L-arginine 和 isopentenyl diphosphate 為原料而經由生物概念的合成方式來生成 tetrodotoxin。仔細觀察 tetrodotoxin 的結構，圈出其中所有來自 L-arginine 的碳。



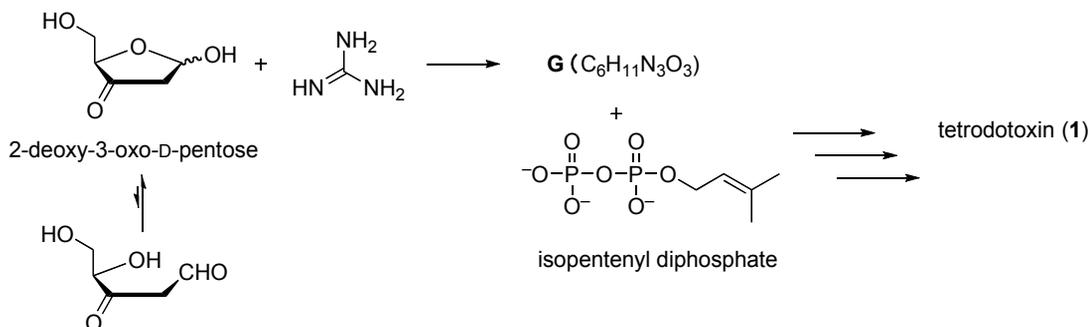
解：



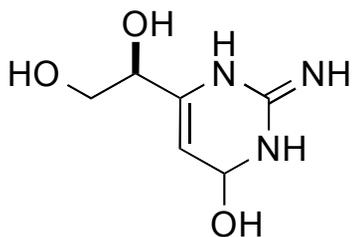
(6分)

每一個正確的碳得1分。其他的碳每個扣1分。所有的碳圈起來得0分。

- d) 在1990年代時期，另一種經由生化合成路徑來合成 tetrodotoxin 的研究已被報導。如果將 2-deoxy-3-oxo-D-pentose 和 guanidine 經由縮合反應後可以得到分子式為 $C_6H_{11}N_3O_3$ 的中間產物 G；而 G 的部份結構中具有環狀的 guanidine 的架構 (cyclic guanidine moiety)。之後使用 G 和 isopentenyl diphosphate 經由生物概念的合成方式便可合成出 tetrodotoxin。考慮其立體化學並清楚的畫出中間產物 G 的結構。

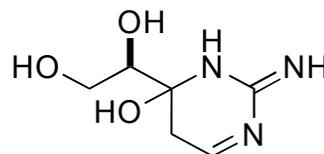
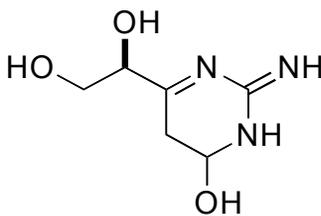
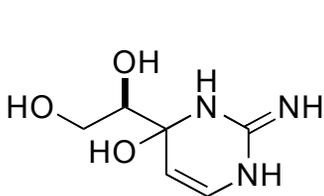


解：



(5分)

C4的鏡像異構物得3分；C4的立體不清楚得3分。



(可接受)

每一個兩性結構(及質子化結構)如下是可以接受的。



互變異構物關於胍基團的部分都可以接受。

267位選手解題統計：

