

第三十屆國際化學奧林匹亞競賽

理論測驗

莫爾本 1998 七月九日 星期四

作答指導：

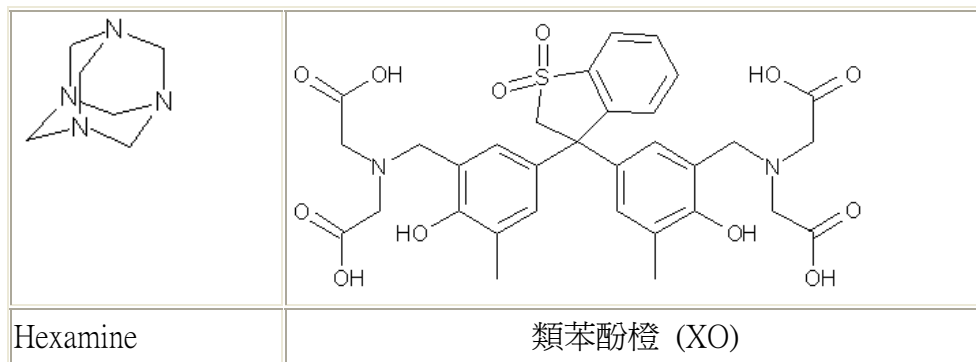
- 本試卷有許多為選擇題，作答前請先閱讀答案卷再作答。
 - 將你的姓名及貼在你的工作台上的個人隊碼，寫在每張問題答案卷第一面的上面角落，其餘答案卷亦須寫上你的姓名及隊碼。
 - 你有五小時的時間作答。當監考官喊 STOP 時，馬上停止，並交回答案卷。若超過 3 分鐘，則以零分計算。
 - 答案須寫在指定的位置上，否則不予計分。絕對禁止在答案紙背面書寫。若你須額外的紙張書寫或更換答案卷，可向監考員索取。
 - 當你考完時，必須將所有的紙放入信封中，並封上信封。只有在信封裏的紙才被計分。
 - 還沒告知可離開試場時，不可離開試場。當你離開試場時，你將收到一張已收到信封的收據。
 - 只能使用大會提供的筆和計算機。
 - 大會將提供你週期表使用。
 - 本測驗題目有 19 頁，答案卷 19 頁。
- 若試題有疑義，可向監試人員要求核對英文版的試題。

第一題 20 分

下列八個步驟是用來分析一種含鉛錫的合金中鉛和錫的個別含量

1. 稱 0.4062 克的合金，放在燒杯中，用 11 M 的 HCl 和 16 M 的 HNO₃ 溶液溶解樣品。在此過程中鉛和錫分別被氧化成 Pb(II)、Sn(VI)。
2. 再加熱 5 分鐘，以趕走氮和氯的氧化物後，使溶液冷卻；此時會有一些錫化合物和一種鉛化合物沈澱出。
3. 加入 25.00 mL 0.2000M 的 Na₂H₂EDTA (可用 H₂Y²⁻ 表示) 溶液後，沈澱會溶解成一透明無色的溶液。
4. 上述溶液全部移入 250.0 mL 的量瓶中，並用蒸餾水稀釋到量瓶的刻度上。
5. 拿出 25.00 mL 步驟 4 中的溶液來做實驗。加入 30% 的 Hexamine (如下圖) 溶液 15 mL、H₂O 及兩滴的類苯酚橙 (以 XO 代表) (如下圖) 當指示劑，此溶液的 pH 值為 6。
6. 再用標準 0.009970 M 的硝酸鉛 Pb(NO₃)₂ 溶液滴定從第 5 步驟中的黃色透明的溶液，直至顏色剛好由黃色變到紅色，此實驗值為 24.05 mL。
7. 取 2.0 g 的固體 NaF 加入滴定瓶中，此時溶液會變回黃色。
8. 再用 0.009970 M 的硝酸鉛滴定到顏色變紅，此實驗值為 15.00 mL。

Hexamine 和類苯酚橙 (XO) 的結構式如下：

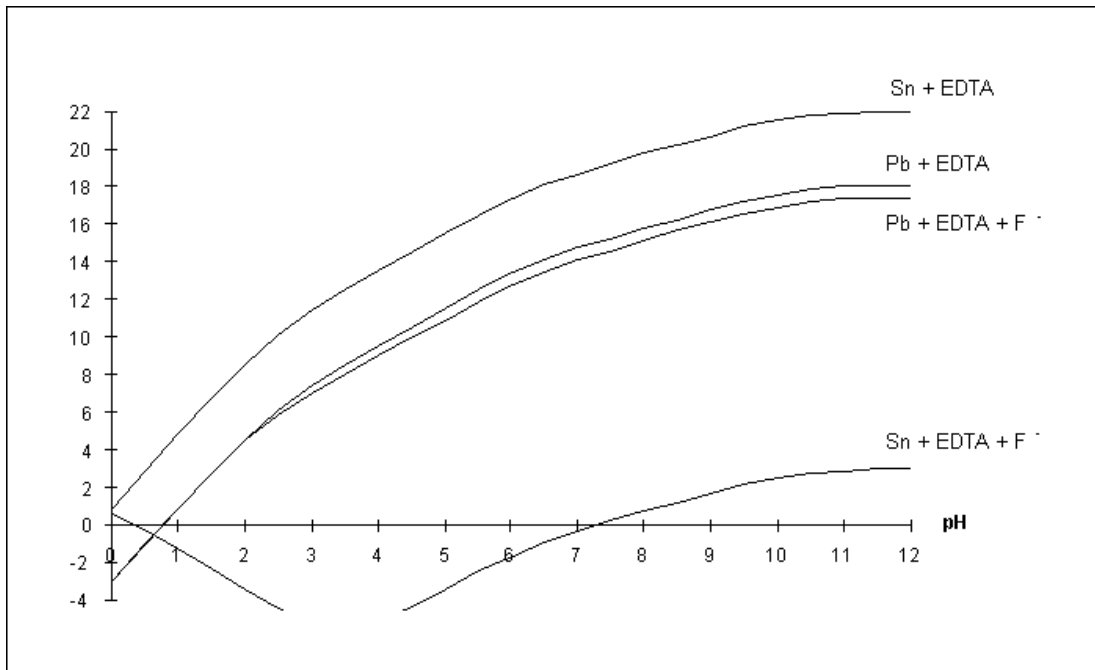


Hexamine 的 $pK_b = 9.5$ 。類苯酚橙 (XO) 在 pH 小於 4 時是紅色，pH 大於 5 時是黃色

回答下列問題

1. 在步驟 2 中鉛的沈澱物是什麼？寫出其化學式。
2. 寫出步驟 3 中沈澱消失的離子反應方程式 (必須平衡)？記得此溶液的 pH 值為 6。
3. (單選題) 步驟 5 中為何加入 Hexamine？
4. (單選題) 加入類苯酚橙 (XO) 的目的為何？
5. 寫出步驟 6 中，(i) 在滴定過程中，以及 (ii) 滴定終點造成顏色變化時的平衡離子反應方程式。
6. (單選題) 步驟 7 中，加入 NaF 的目的為何？
7. 寫出步驟 7 中的平衡離子方程式。
8. 用平衡的離子方程式來說明為什麼步驟 7 中的顏色會由紅變為黃？用 XO 代表類苯酚橙。
9. 用平衡的離子方程式來說明，下圖中為何 $Pb + EDTA$ 和 $Pb + EDTA + F^-$ 的線會在 pH 低於 2 之後重合成一條線？
10. 計算此合金中 Pb 的重量百分比，再另外計算此合金中 Sn 的重量百分比。

K_{MY} 是 Pb^{2+} 和 Sn^{4+} 在有 F^- 和沒有 F^- 的情況下和 EDTA 結合的反應平衡常數，下圖是 $\log K_{MY}$ 對 pH 作圖



第二題 20分

第一部分：用 Pb-210 來判斷歷史事件發生時間

Nathan Thompson 是第一個住到 Lord Howe 島上的人，他喜歡種樹，種了許多歐洲的橡樹，但確定的植樹時間沒有記錄，橡樹每年開花，花粉有些落入他家後面的小池塘中，少量的放射性 Pb-210 (半生期為 22.3 年) 也同時沈積在池塘內 (注意歐洲橡樹在種植的第一年就會開花)。

在 1995 年，科學家從池塘底挖出泥土，將泥土依深度，切成 1 cm 厚，用 Pb-210 來測定 Nathan 何時在島上植樹的訊息。

- 歐洲橡樹的花粉出現在 50 cm 深處的泥土中。
- Pb-210 的放射性在池塘泥土的表面中為 356 Bg/Kg，而在 50 cm 深的土中為 1.4 Bg/Kg。

1. Nathan 在那一年在島上種樹？

放射性 Pb-210 是由 U-238 蛻變來的，U-238 存在地殼中，而 Pb-210 有時會在大氣層中，由雨水將其沖洗下來，沈入池塘內。

U-238 的蛻變為

U-238 - U-234 - Th-230 - Ra-226 - Rn-222 - (Po-218 - Bi-214)* - Pb-210 - Pb-206 (穩定)

* 非常短的生命期(幾分鐘而已)

2. (單選題) 在上述 U-238 的蛻變中，那一步可以解釋為什麼 U-238 只存在地殼中，而 Pb-210 可在大氣中被雨水沖洗下來？

第二部分 分離可作為醫療用的放射性離子

Ga-67 可作為顯影劑。Ga-67 可用高能量的質子連續撞擊 Zn-68 (特別製造的高純度同位素， >98%) 11 小時而得。在自然界的鋅中，Zn-68 僅含 18.8 %。由於 Zn-68 的製造方法同時會有一些其它的放射性核種產生，表一中列出所有放射性核種。在撞擊 11 小時結束後，再等待 12 小時才可以開始分離核種。Ga-67 可和陽離子交換樹脂結合，而其他種的放射性物質和 Zn-68 等則會被沖提液洗出。

表一

放射性核種	半生期
Co-55	18.2 小時
Ni-57	36.0 小時
Co-57(由 Ni-57 衰變得到)	270 天
Cu-64	12.7 小時
Cu-67	61.7 小時
Zn-65	244 天
Ga-67	78.35 小時
Ga-66	9.4 小時

Cu-64 和 Co-55 這兩種核種的生命期都是醫療用的最好長度，所以分離它們是很重要的。

若將分配係數定義為金屬離子在樹脂中和在沖提液中的分佈，則

D=

若要分離效果好，兩種離子的 D 值至少要差到 10 以上 (如 20 和 30)。

3. 沖提出的溶液烘乾後，再用少量的 0.2 M HCl / 96 % MeOH 將剩餘物溶解，再加入到陰離子交換樹脂管柱上，利用圖 1 和圖 2 中的 D 曲線，將大案卷上所列的沖提法排名 (1~4)，最好的辦法能分離 Cu-64 和 Co-55 的用 1 表示
4. (是非題) 當用最好的辦法分離出所要的核種後，其中有些長生命期的核種會影響到準備做醫療用的 Cu-64 和 Co-55 或 Ga-67，指出下列敘述為對或錯 (每一小題均需回答對或錯)

- a. Ni-57 可能是存在 Co-55 中的雜質
- b. Co-57 會干擾 Co-55 的醫療用途
- c. Cu-67 會干擾 Cu-64 的醫療用途
- d. Ga-66 會干擾 Ga-67 的醫療用途
- e. Ga-67 會干擾 Cu-64 的醫療用途

1. (是非題) 若有放射性核種雜在 Cu-64、Co-55 或 Ga-67 中，下列方法中可以減少雜質為對，否則為錯 (每一小題均需回答對或錯)

- a. 先分離 Ni-57，再分離 Co-55
- b. 先將撞擊後的樣品中的 Ni-57 分離，再分離 Ga-67
- c. 撞擊結束後，早一點開始分離不同的核種 (不要等到 12 小時後再開始分離)
- d. 讓 Ni-57 先衰退完後，再分離 Co-55

1. (是非題) 假若一開始被撞擊的是一般天然的鋅，而不是特別的 >98 %純度的 Zn-68，回答下列敘述之對錯 (每一小題均需回答對或錯)

- a. Ga-67 的產率會增加 5 倍
- b. Ga-67 的產率會減少 5 倍
- c. Ga-67 的產率會減少，但其它的核種如 Cu-64, Co-55, Co-57, Ni-57 的產率會增加
- d. Ga-67 的產率會減少，但其它的核種如 Cu-64, Co-55, Co-57, Ni-57 的產率會和原來一樣

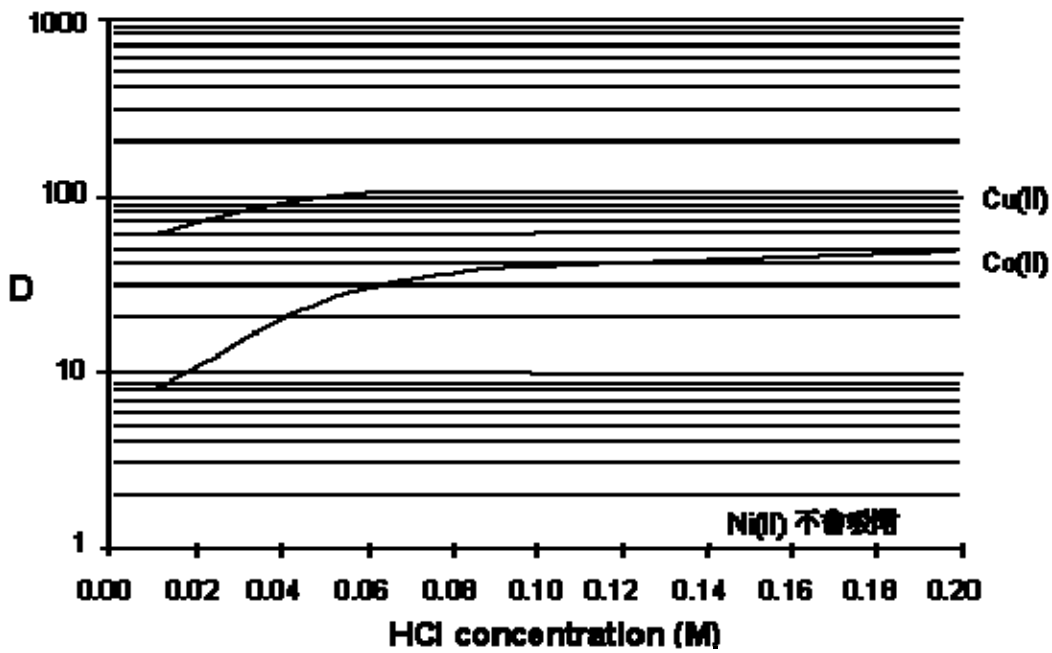


圖 1 金屬離子在陰離子換樹脂與 96% 甲醇中不同鹽酸濃度時的分佈係數 D
(注意鋅的 D 值大於 1000)

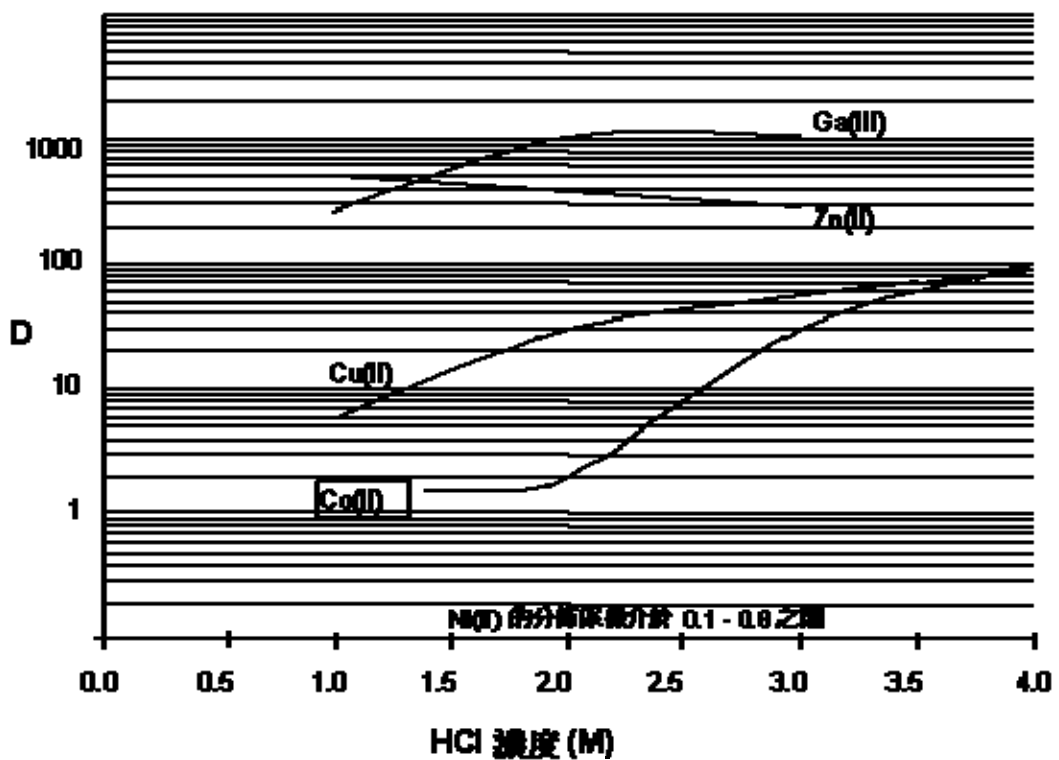
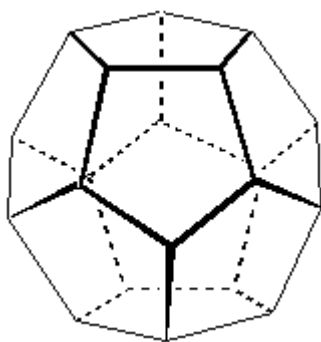


圖 2 - 金屬離子在陰離子換樹脂與 55% 異丙醇中在不同鹽酸濃度時的
分佈係數 D

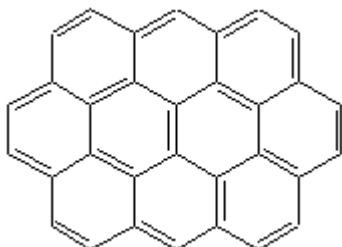
第三題 20分

多環分子的三度空間結構常可用角張力(angle strain) 的最小化(minimization)來解釋。考慮下列的分子：

正十二面烷(Dodecahedrane) $C_{20}H_{20}$



聯十苯分子(Ovalene) $C_{32}H_{14}$



在正十二面烷中的每一個五員環可視為正五邊形，而聯十苯中的每一個六員環可看做正六邊形。

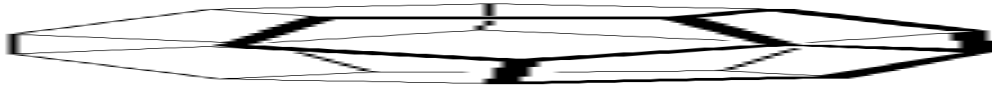
3-1 這些環的夾角 $\angle CCC$ 是多少度？

3-2 (單選題) 上列 $\angle CCC$ 夾角最符合哪一種組態？

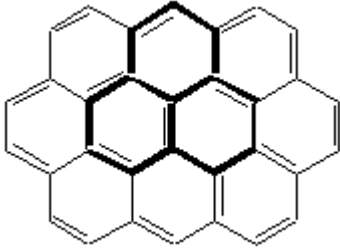
【平面三角形中心原子鍵角 120° ；正四面體中心原子鍵角 109.5° ；正八面體中心原子鍵角 90° 】

3-3 (單選題) 那一種混成軌域 (sp 、 sp^2 或 sp^3) 最接近正十二面烷和聯十苯的幾何結構？

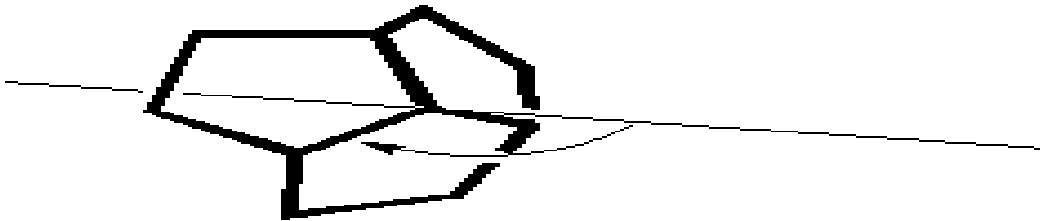
在這裏我們定義「接點」(junction)是適任何三環系統共有一個共同的中心碳原子。比較在正十二面烷分子內的三個五邊形的接點 (用粗線顯示)



和聯十苯分子內的三個六邊形的接點 (用粗線顯示)。



考慮有一中心軸經過接點的中心碳原子，使中心軸與此輻射出去的三個碳碳鍵(C-C bonds)的夾角都相同。

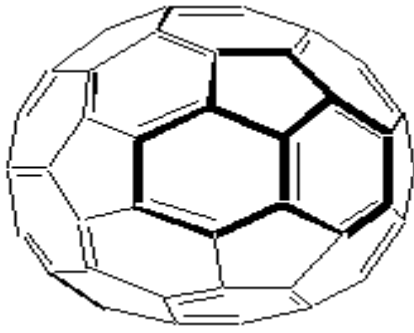


4. (填充題) 對正十二面烷分子來說，此中心軸與此輻射出去的三個碳碳鍵(C-C bonds)的夾角是多少度？(用你所學習的知識推測到最接近的三度角內，但不用詳細計算)，對聯十苯分子來說，此夾角又是多少度？
5. (單選題) 將上面角度減掉 90° 即表示此接點處平面性之偏差 (deviation from planarity)。試問正十二面烷分子或聯十苯分子，何者為平面形？

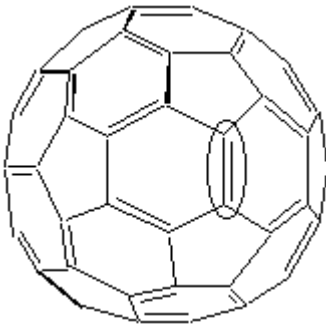
現在考慮兩個“多環烯”：二十碳環烯 (dodecahedrene) $C_{20}H_{18}$ 和聯十苯，假設其分子的骨架是剛硬的，而且在指定的雙鍵 (畫圈的雙鍵) 加氫 H_2 後，並不會太影響其骨架。並假定這些系統中的雙鍵都是定域化的 (localized)，可忽略其芳香族性 (aromaticity)。

6. (單選題) 上述圈出來的雙鍵，何者在加氫反應時，放熱較多？

現在考慮碳六十類的衍生物富勒烯 (fullerenes)，這些衍生物彎曲性較小，其接點的平面偏差較正十二面烷分子小。對碳六十分子來說，其接點是完全相等的

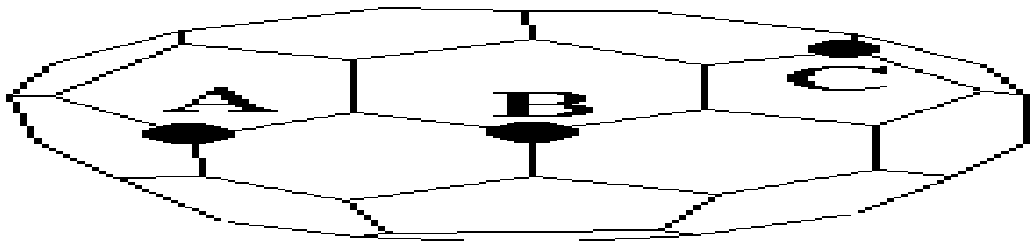


現在考慮在碳六十的一個雙鍵 (畫圈的雙鍵) 加氫 H_2 。

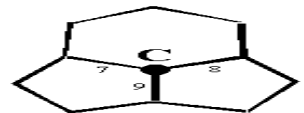
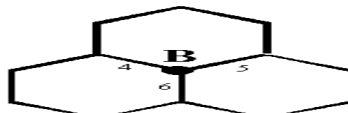
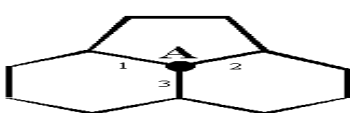


7. (單選題) 假設其雙鍵都是定域化的，忽略芳香族性；則碳六十、正十二面烷和聯十苯，何者加一當量氫的反應放熱**最多**？
8. (單選題) 仿上 3-7 題，何者加一當量氫的反應放熱**最少**？

碳六十較小的衍生物碳五十八 C_{58} 的結構如下，(但忽略雙鍵或單鍵之區別)

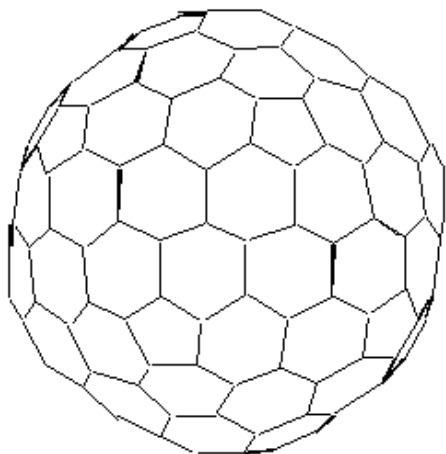


其接點中心原子 A、B 和 C 可重劃如下，使更清晰



9. (單選題) 在 A、B、C 三個接點，何者的平面偏差 (彎曲度) **最小**？
10. (單選題) 在 A、B、C 三個接點，何者的平面偏差 (彎曲度) **最大**？
11. (填充題) 在上列編號 1 至 9 的碳碳雙鍵中，何者的加氫反應最有利(放熱最多)？

最後來考慮一個大的衍生物碳一百八十 C_{180} ：



約略來看碳六十 C_{60} 和碳一百八十 C_{180} ，兩者都是「完美」的球形

12. (單選題) 碳六十 C_{60} 或碳一百八十 C_{180} 何者有較大的平均彎曲度 (平面偏差較大)？
13. (單選題) 比較 碳六十 C_{60} 、碳一百八十 C_{180} 和石墨的幾何結構，其生成熱 (千焦/克) 的關係，何者**正確**？

碳六十衍生物 (富勒烯) 在千分秒的短暫時間內即可生成，在所有的技術中，碳六十的產量遠大於碳一百八十。

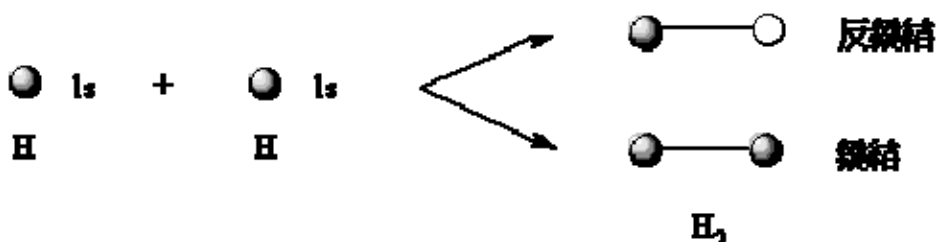
14. 在答案卷 a~e 五個位能圖中，何者最能表達製造碳六十 C_{60} 和碳一百八十 C_{180} 過程中，其能量關係？

反應物 \rightleftharpoons 3 C_{60} 和

反應物 \rightleftharpoons C

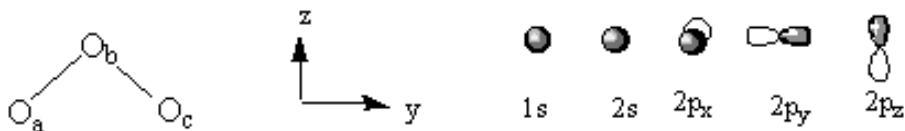
第四題 15 分

當兩個氫原子結合，他們的 1s 軌域結合成鍵結軌域和反鍵結分子軌域，如下圖



用相同的方式，再加上對稱的觀念，我們可以結合較多原子形成的分子。

現考慮 O_3 分子，是一種彎曲的分子，我們可將氧原子放在 yz 軸上，並且每一氧原子均有 $1s$ 、 $2s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 和 $2p_z$ 軌域。



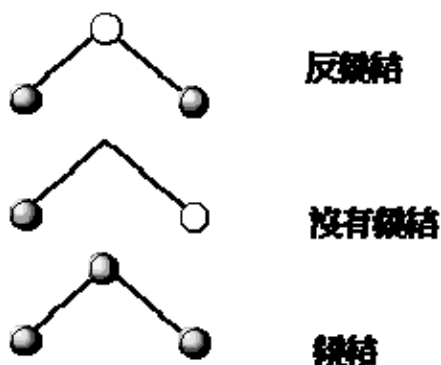
現在 O_a 和 O_c 兩個相當對稱，所以它們的 $1s$ 軌域可用對稱或反對稱的方式結合如下。



對稱 反對稱

現在 O_b 的 $1s$ 軌域是對稱的，因此可以和 $O_a + O_c$ 中對稱的軌域再結合，

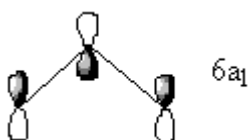
但不會和反對稱的軌域結合，所以最後得到軌域如下，



4-1 在你的答案卷上，用相同的方法畫出 $2s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 和 $2p_z$ 等軌域的結合。

(記得要先做 O_a 和 O_c 的對稱和反對稱的結合，再加上 O_b 之軌域)

現在我們可按分子軌域的能量高低排列。這種排列方式可以用運用到其它的三原子分子上，但彎曲的和直線分子 (如 CO_2) 有不同的能量。此種能量對彎曲角度的關係，可用 Walsh 圖來表示 (參考答案卷中 XY_2 分子的 Walsh 圖)。它顯示出每一個分子軌域的能量對彎曲角度的關係。每一個分子軌域都有編號，叫做對稱編號。Walsh 圖中的 $6a_1$ 分子軌域如下



4-2 (單選題) 為何當分子夾角由 90° 到 180° 時, $6a_1$ 軌域的能量增加的很快?

只有填入電子的分子軌域才會影響分子的形狀, 而填入 2 個電子的分子軌域的影響力比只有一個電子的要大。如在 O_3 中有 24 個電子, 若夾角為 135° , 則最後有兩個電子填入 $6a_1$ 軌域, 所以對 O_3 而言, 最低能量的形狀應該向 Walsh 圖的左邊移動 (但因其它原因, 如 $4b_2$, $1a_2$ 和 $6a_1$ 的排斥等), 最後 O_3 是一夾角為 116° 的分子。

4-3 若夾角為 135° , 則下列分子的 HOMO (最高佔用分子軌域) 為那一個分子軌域: BO_2 ; CO_2 ; NO_2 及 FO_2

4-4 (單選題) BO_2 ; CO_2 和 O_3 的夾角是已知的、分別為 180° 、 180° 和 116° 。用 Walsh 圖表預測 NO_2 及 FO_2 之夾角比 O_3 夾角大或小?

第五題 15 分

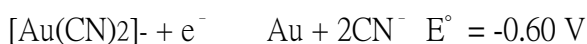
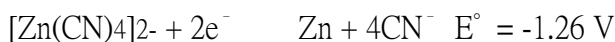
金常在鋁矽酸岩石中發現, 也可分散在其它礦物中。它可以從壓碎的岩石中用含空氣的氰化鈉溶液萃取, 在這過程中, 金慢慢氧化變成水溶性的二氰金離子 $[Au(CN)_2]^-$, 此為 (反應 1)。

達到平衡後, 將含 $[Au(CN)_2]^-$ 之水層分離並與鋅反應即生成金的固體和 $[Zn(CN)_4]^{2-}$, 此為 (反應 2)。

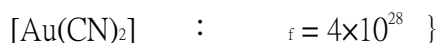
5-1 寫出 (反應 1) 和 (反應 2) 的平衡離子方程式。

在自然界中, 金常和銀形成合金, 銀一樣可用含空氣的 $NaCN$ 溶液氧化。

5-2 將含 $0.0100 M$ 的 $[Au(CN)_2]^-$ 和 $0.0030 M$ 的 $[Ag(CN)_2]^-$ 的溶液 500 升濃縮到剩下三分之一的體積, 再用 40 克鋅處理。假設在標準狀態, 而且這些氧化還原反應是完全的, 計算反應終止時 $[Au(CN)_2]^-$ 和 $[Ag(CN)_2]^-$ 的濃度。



5-3 在某些狀況下, $[Au(CN)_2]^-$ 是很安定的錯合物。什麼濃度的氰化鈉 $NaCN$ 可以使 99 莫耳百分率 (99 mol%) 的金形成 $Au(CN)_2$



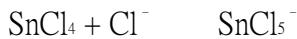
5-4 (單選題) 許多人努力要開發新的萃取法替代現行用氰化鈉萃取金的過程, 其主要原因為何? 從答案卷中選擇一項最主要的原因。

第六題 20分

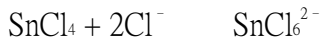
錫和碳一樣，可以形成四氯化錫 SnCl_4 ，但和碳不同，錫的錯合數可以超過 4。

6-1 畫出兩種四氯化錫 SnCl_4 的可能結構

像四氯化錫 SnCl_4 這樣的路易氏酸可以與路易氏鹼像氯離子(Cl^-)或胺(NH_3)作用。譬如與氯離子反應，可以有如下兩種反應式



和



6-2 畫出三種 五氯化錫離子 SnCl_5^- 可能的結構式

6-3 根據 VSEPR 理論 (價殼層電子對互斥理論) 來推測，五氯化錫離子 SnCl_5^- 的最佳結構式

6-4 畫出三種六氯化錫離子 SnCl_6^{2-} 可能的結構式

6-5 根據 VSEPR 理論 (價殼層電子對互斥理論) 來推測，六氯化錫離子 SnCl_6^{2-} 的最佳結構式

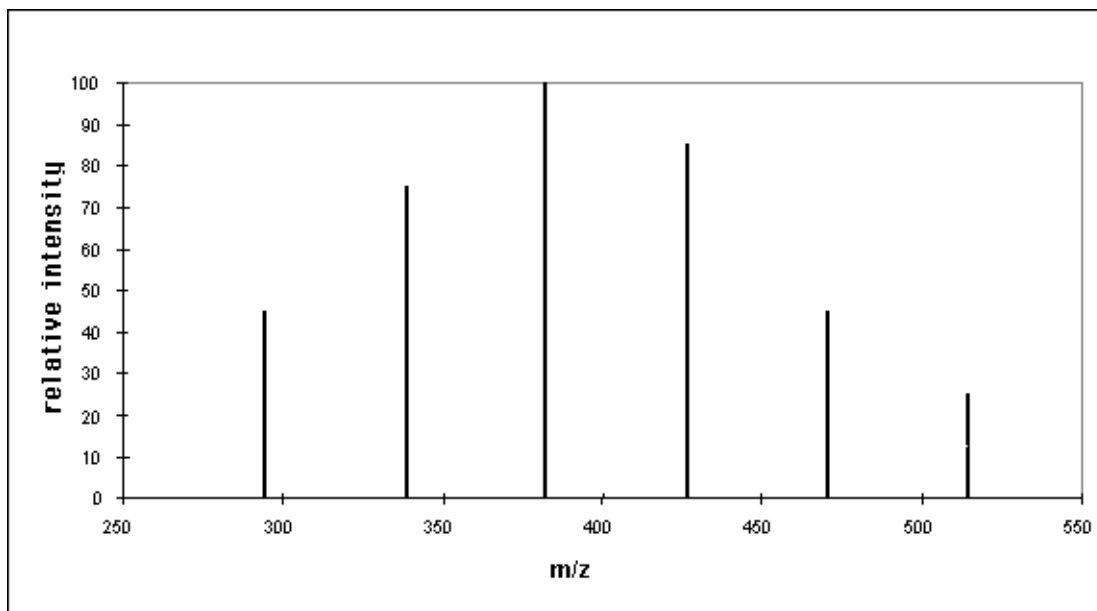
一含六氯化錫離子 SnCl_6^{2-} (作成四丁基銨鹽)的溶液，可以用陰離子電灑質譜(ESMS)來檢測。此質譜含有單一訊號峰在 $m/z = 295$ (質量/電荷比為 295)，你可假設此物種只含 ^{120}Sn 和 ^{35}Cl ，沒有其它同位素。

6-6 寫出用這方法檢測出的錫氯化物 (離子) 的實驗式

一含六溴化錫離子 SnBr_6^{2-} (作成四丁基銨鹽) 的溶液，可以用陰離子電灑質譜(ESMS)來檢測。此質譜含有單一訊號峰在 $m/z = 515$ (質量/電荷比為 515)，你可假設此物種只含 ^{120}Sn 和 ^{79}Br ，沒有其它同位素。

6-7 寫出用這方法檢驗出的錫氯化物種的實驗式

由等莫耳數的 SnCl_6^{2-} 和 SnBr_6^{2-} 製備的混合液 (作成四丁基銨鹽)，其在 ESMS 質譜出現六支訊號峰

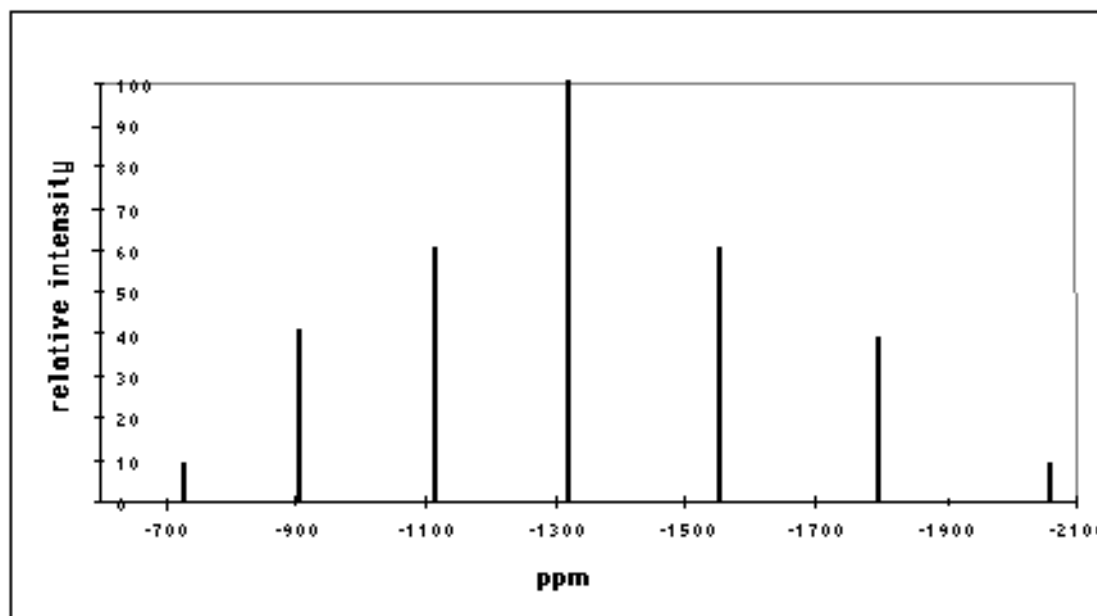


6-8 除了 $m/z = 295$ ， $m/z = 515$ 外，寫出四個訊號峰相對應的物種

用 ^1H 和 ^{13}C NMR 核磁共振光譜可以偵測分子內不同環境的質子和 ^{13}C 。這些訊號以對標準參考化合物的相對位移 ppm 來記錄。同樣的 ^{119}Sn NMR 核磁共振光譜可以區分不同環境的錫 ^{119}Sn 訊號。

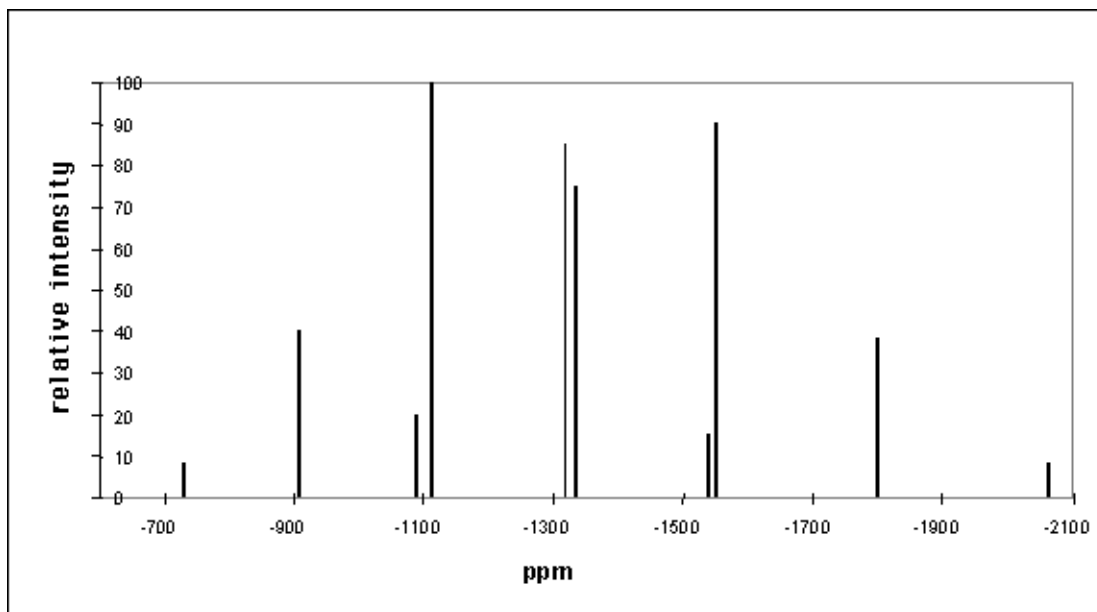
以四甲基錫 (Me_4Sn) 為標準參考化合物，六氯化錫離子 SnCl_6^{2-} (作成四丁基銻鹽)，在 ^{119}Sn NMR 核磁共振光譜中，只出現在 -732 ppm 的一支訊號，而六溴化錫離子 SnBr_6^{2-} (作成四丁基銻鹽)，只出現在 -2064 ppm 的一支訊號。

而由等莫耳數的 SnCl_6^{2-} 和 SnBr_6^{2-} 製備的混合物溶液，在 60°C 時，其 ^{119}Sn NMR 核磁共振光譜出現七支訊號峰



6-9 根據答案卷上的位移，填寫新的五種含錫物種的實驗式

將此溶液冷卻，使得 ^{119}Sn NMR 核磁共振光譜峰改變，在 $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 低溫時出現十支訊號峰



6-10 根據答案卷上的位移，填寫在 $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 出現的四個含錫物種的幾何結構式，其中 -1092 ppm 和 -1115 ppm 的物種有關， -1322 ppm 和 -1336 ppm 的物種有關。

第七題 21分

先看答案卷上要回答此問題所需的結構式 **E** 和 **I**

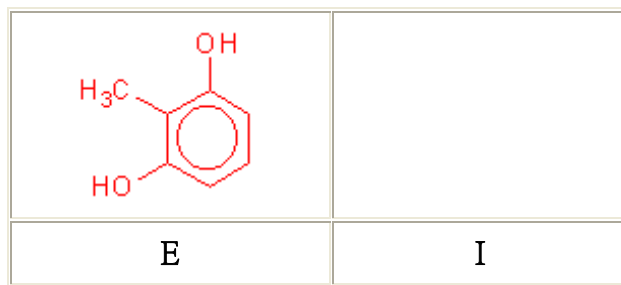
有一真菌 *Aspergillus nidulans* 含有兩種 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$ 的芳香族性內酯 (環狀酯 lactone) 化合物 **A** 和其異構物 **B**，兩者都可溶在氫氧化鈉的水溶液中，但不可

溶在碳酸氫鈉的水溶液中。兩者在三氯化鐵水溶液中都呈紫色。

在碳酸鉀存在下，化合物 **A** 和 碘甲烷 CH_3I 反應產生化合物 **C** ($\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$)，其 ^1H NMR 核磁共振光譜顯示含有三種不同的甲基，其中一個甲基直接接在苯環上。

用三氯化硼 (BCl_3) 的路易氏酸可將化合物 **C** 選擇性去除一個甲基，接著用水處理，而得到化合物 **D**，化合物 **D** 是化合物 **A** 的另一種異構物。化合物 **D** 的 ^1H NMR 核磁共振光譜顯示 δ 11.8 ppm 有一個分子內氫鍵的氫氧基。





化合物 D 的合成如下：

將酚化合物 E 用碘甲烷在碳酸鉀存在下進行甲基化，產生化合物 F

($C_9H_{12}O_2$)。在第三丁醇 (即 2,3-二甲基丙醇) 存在下，化合物 F 用鋰金屬在液氨中還原得到對稱但不共軛的二烯化合物 G。將化合物 G 與胺化鉀 (KNH_2) 在液氨中進行異構化反應，生成唯一的產物是共軛二烯 H。將化合物 H 和臭氧反應，切斷雙鍵，則生成 2-酮基丙酸甲酯 (化合物 I) 和其它產物。

化合物 H 和 2-丁炔-1,4-二酸二甲酯 (化合物 J)，發生Diels-Alder加成反應，得到加成產物 K ($C_{15}H_{20}O_6$)。化合物 K 加熱時會丟失乙烯而生成芳香族的酯化合物 L。將化合物 L 在鹼性溶液中水解，再酸化後，得到梭酸 M ($C_{11}H_{12}O_6$)。

在真空中加熱時，化合物 M 脫水得到化合物 N ($C_{11}H_{10}O_5$)。將化合物 N 用硼氫化鈉 ($NaBH_4$) 在二甲基二醯胺溶液中還原，得到化合物 C 和其內酯 (環狀酯) 異構物 O。化合物 O 也可由化合物 B 經甲基化而獲得。

7-1 在答案卷的適當空格內，填入化合物 A 轉換成化合物 O 中的構造式

7-2 在答案卷的最後空格內，填入化合物 B 的另一種可能構造式。