42nd International Chemistry Olympiad
Japan, 2010

第四十二屆國際化學奧林匹亞
日本,2010

第四十二屆國際化學奧林匹亞競賽決選營

理論測驗　時間： 5 小時

2010年五月14日 08:00-13:00

Chemistry : the key to our future

化學:打開我們未來的鑰匙

第 42 屆國際化學奧林匹亞競賽決選營

理 論 測 驗　考試時間：8：00～13：00

Periodic Table with Relative Atomic Masses

1																	18
1 H 1.01	2											13	14	15	16	17	2 He 4.00
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	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	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 -

無機試題 (100 分)

注意！！必須在答案紙上作答

題組一：結構與鍵結 (共 50 分)

1. 畫出下列分子的路易士結構及三維的分子構形。(15%)
   a) H_2SO_4 b)HNO_3 c)HN_3

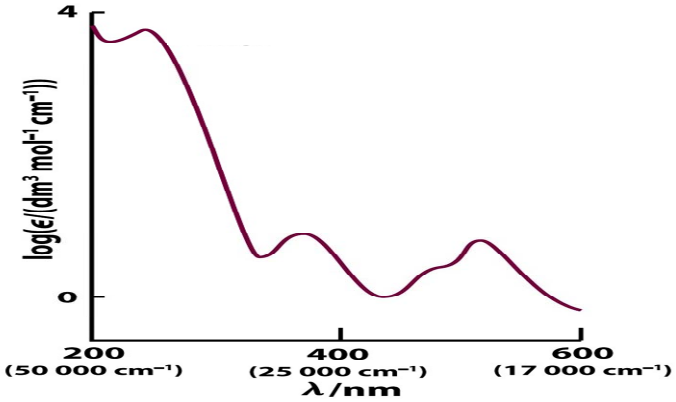
2. 畫出 O_2 及 CO 的分子軌域相關圖，並解釋 O_2 的磁性及一氧化碳與金屬的鍵結。(20%)

3. a) 畫出 ML_6 八面體的分子軌域相關圖，只考慮金屬與配基間的 σ 鍵結。
   b) 簡單說明金屬與配基間，若有 π 作用時，它對結晶場開裂能(Δ_0)的影響。(15%)

題組二：配位化合物與光譜 (共 50 分)

1. 畫出並解釋 $[Ir(CO)Cl(PPh_3)_2]$ 的 d 軌域分裂能階圖。 (10%)

2. 解釋 $[CrCl(NH_3)_5]^{2+}$ 的紫外線-可見光吸收光譜 (如下圖) ，並計算其磁性。(20%)



3. 化合物 *trans*-$Pt(py)_2Cl_2$ 與一系列下表所示的配位基反應，其化學反應式如右：*trans*-$Pt(py)_2Cl_2$ + Y → *trans*-$Pt(py)_2ClY$ + Cl^-。由表中反應速率的數據推論此反應進行哪一種取代反應的反應機構？並推導該反應的速率定律式。 (20%)

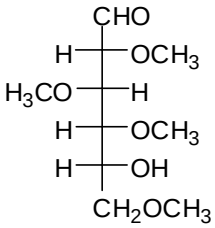
Y	***k*** $(10^{-3}\ M^{-1}\ s^{-1})$
PPh_3	249,000
SCN^-	180
I^-	107
Br^-	3.7
N_3^-	1.55
NO_2^-	0.68
NH_3	0.47
Cl^-	0.45

有機試題 (100 分)

注意！！必須在答案紙上各題題號處作答

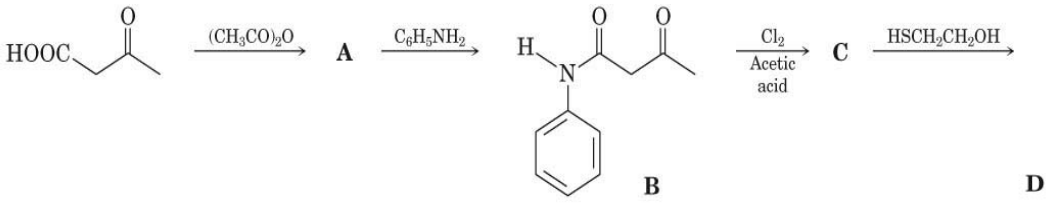
題組三：(共 30 分)

1. Arbutin 的分子式為 $C_{12}H_{16}O_7$ 以稀酸加熱產生葡萄糖〔D-glucose〕和化合物 **X** 〔$C_6H_6O_2$〕。化合物 **X** 的 ^{1}H NMR 光譜有兩個單峰，δ 6.8 ppm (4H) 和 δ 7.9 ppm (2H)。，將 Arbutin 進行甲基化再進行水解可生成 2,3,4,6-terta-*O*-methyl-D-glucose 和化合物 **Y** ($C_7H_8O_2$)。化合物 **Y** 可溶於 NaOH (aq)，但不溶於 $NaHCO_3$(aq).。化合物 **Y** 的 ^{1}H NMR 光譜有一個單峰在 δ 3.9 ppm (3H), 一個單峰在δ 4.8 ppm (1H), 和一個多重峰在δ 6.8 ppm (4H)。化合物 **Y** 以 $(CH_3)_2SO_4$ 和 NaOH (aq)處理產生化合物 **Z** ($C_8H_{10}O_2$)。化合物 **Z** 的 ^{1}H NMR 光譜有兩個單峰分別在δ 3.75 ppm (6H) 和δ 6.8 ppm (4H)。試提出 Arbutin 和化合物 X、Y、Z 的結構。(4 points each, total 16 points)



2,3,4,6-terta-*O*-methyl-D-glucose

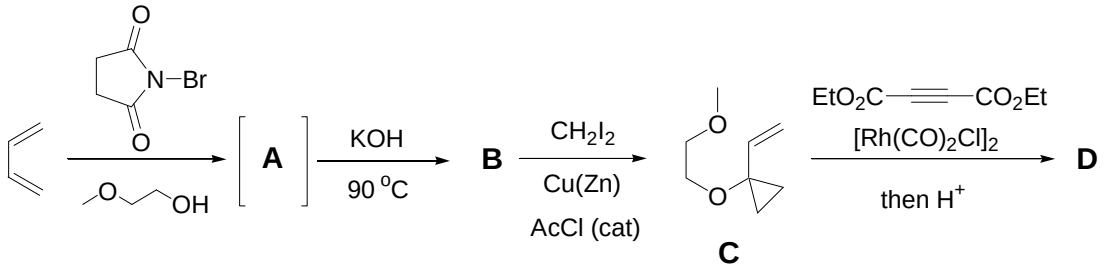
2. 試提出化合物 A、C、和 D 的結構 (2)將 D 以酸處理脫水可得 E，寫出 E 的結構 (2 points for **A**, 4 points each for **C**, **D**, and **E**; total 14 points)



題組四：(共 70 分)

第一部分：(30 分)

下列是一個金屬催化之環化加成反應，其 ^{1}H NMR and ^{13}C NMR 光譜分別在共振頻率為 300 與 75 MHz 下獲得，溶劑為 $CDCl_3$。



(i) **A 之結構式為何**?

(ii) **B** 之光譜數據如下。**B 之結構式為何**?

^{1}H NMR: 3.71 (t, J = 4.75 Hz, 2H), 3.91 (t, J = 4.75, 2H), 4.14 (s, 2H), 5.10 (d, J = 11 Hz, 1H), 5.61 (d, J = 17 Hz, 1H), 6.15 (dd, J = 11, 17 Hz, 1H)。

^{13}C NMR: 59.15, 66.69, 70.76, 87.11, 114.44, 132.93, 158.12。

MS [M^+] 128.08 [$C_7H_{12}O_2$]。

(iii) 在 **C** 的 ^{1}H NMR 光譜，應可觀察到幾組 ^{1}H 共振峰。

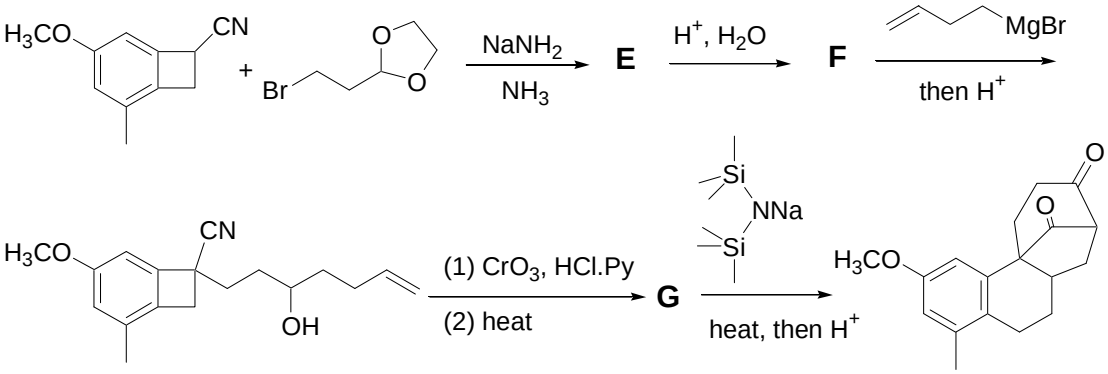
(iv) **D** 之光譜數據如下。**D 之結構式為何**?

^{1}H NMR: 1.27 (t, 7.08 Hz, 6H), 2.64 (m, 8H), 4.19 (q, J = 7.08 Hz, 4H)。

^{13}C NMR: 13.89, 25.13, 41.50, 61.45, 138.17, 167.99, 209.82。

MS (*m/z*): 254.12 ($C_{13}H_{18}O_5$)。

下列是一個 aphtficolin 的合成策略。



(v) **E 之結構式為何。**

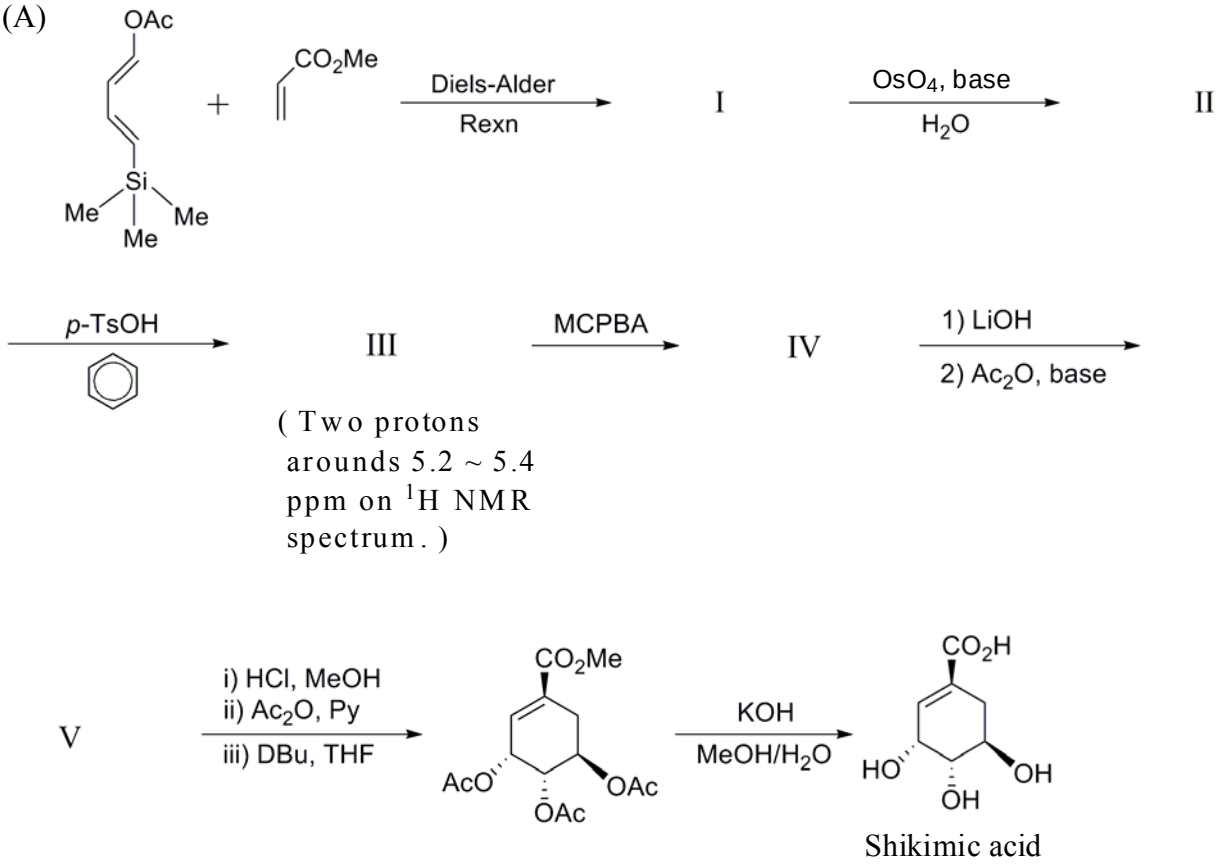
(vi) **F 之結構式為何。**

(vii) **G 之結構式為何。** HCl.Py 為 pyridinium chloride 之縮寫。

第二部分：(40 分)

克流感是治流行性感冒於病發後二天內對抗病毒及減緩感冒症狀的良好藥物。目前常用合成克流感的起始物是莽草酸（Shikimic acid）。莽草酸可由八角獲得，然而，八角（stair anise）的來源很少，尋找簡易、經濟的合成莽草酸方法是必要的。狄耳絲－奧斗（Diels-Alder）反應由於有很好的合成具立體選擇的六環化合物，已有多個實驗室用來合成莽草酸。以下是兩種文獻的方法：

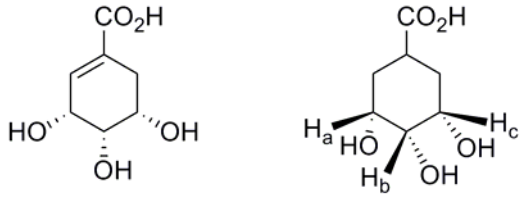
(A)



(a) 解釋在狄耳絲－奧斗的反應中，何以雙烯上有推電子基團而烯上有拉電子基團較好。（應以分子軌域的方式來解釋）(4 分)

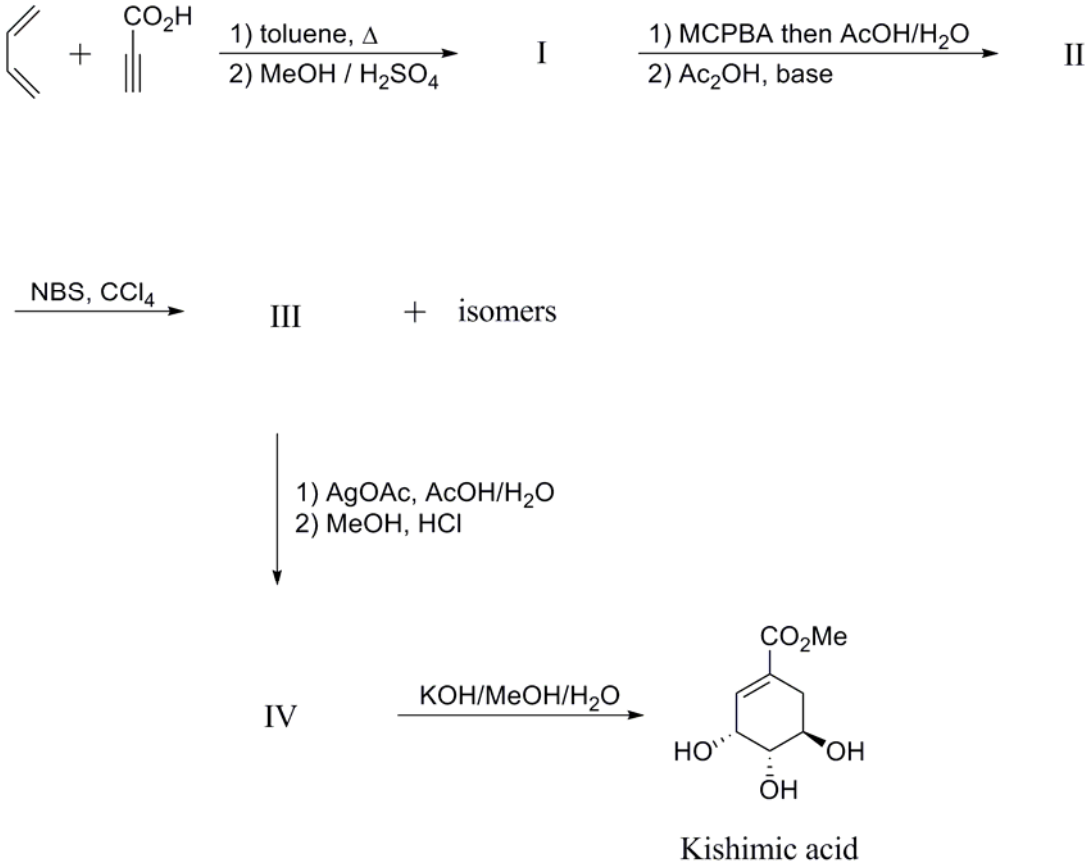
(b) 寫出化合物 I ~ V 的結構。（每個 4 分，共 20 分）（立體化學全對才給分）

(c) 化合物(B)爲莽草酸的異構物，而氫化化合物(B)可得化合物(C)。試問化合物(C)中的 H_a 與 H_b，及 H_a 與 H_c 它們分別是相同的氫、鏡像的氫或非鏡像氫。（各 2 分，全對才給分）



(B) (C)

(B)



寫出化合物 I ~ IV 的結果（每格 3 分，共 12 分）（立體化學全對才給分）

物化試題 (100 分)

注意！！必須在答案紙上各題題號處作答

題組五：(共 32 分)

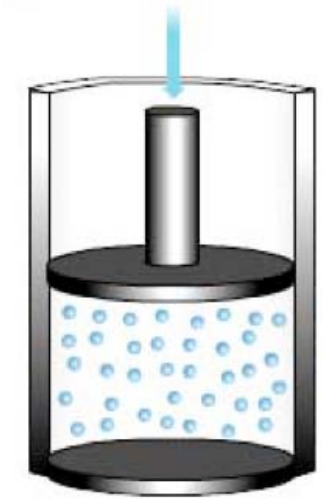
在密閉容器中的理想氣體，分子移動之平均速率為 $\bar{v}=\sqrt{\frac{8k_BT}{\pi m}}$ ；m 為分子質量，T 為絕對溫度，k_B 為波茲曼常數。每一個分子所遭受的撞擊頻率為 $z=(\pi d^2)\times(\sqrt{2}\bar{v})\times\rho$ ； d 為分子直徑， ρ 為單位體積的分子數目。分子在單位體積的總碰撞頻率為 $Z=\frac{1}{2}\times z\times\rho$ 。分子每次碰撞平均所移動的距離稱為平均自由路徑λ。氣體的傳送性質如擴散係數(D)、黏滯係數(η)等都與λ和 $\bar{v}$ 有關；例如，經由簡單模型處理可得： $D=\frac{1}{3}\times\lambda\times\bar{v}$ ，$\eta=m\times\rho\times D$ 。另外，根據碰撞理論，二個 X 分子反應形成產物 Y 之基本反應的速率與總碰撞頻率 Z、活化能 E_a 和位向因子 p 有關。今考慮在 1.00 atm 和 25.0°C 之分子 X，其分子量為 29.0 g/mol，黏滯係數為 1.23×10^{-5} kg·m^{-1}·s^{-1}，試回答下列各題。

<u>所有計算均需列式，最後之答案都需附有單位。</u> ($k_B = 1.38\times10^{-23}$ J·K^{-1})
配分：H 題 5 分，其餘每題各 3 分；共 32 分。

(A) 求 X 之平均速率
(B) 求每立方米之 X 分子數目
(C) 求擴散係數 D.
(D) 求 X 之平均自由路徑
(E) 估計 X 分子之直徑
(F) 求每一 X 分子所遭受之撞擊頻率
(G) 求 X 分子在每立方米之總碰撞頻率
(H) 將反應 X + X → Y 之速率常數 k 表示為 d、$\bar{v}$ 和 E_a 的函數，假設 $p = 1$。
(I) 若活化能 E_a 為 10 kJ/mol，試估計 k 之值
(J) 若 X 之初始濃度為 1.0 μM，則此反應之初始速率為多少？

題組六：(共 68 分)

將一莫耳雙原子氣體粒子置於頂端有活塞的容器內，假設活塞沒有重量，向下的外壓 P_{ext} 完全來自外力，容器中的氣體粒子則會撞擊活塞，產生向上的壓力 P，達到平衡時，內外壓相等 P_{ext}=P=1 bar。



回答下列問題： (每小題 10 分, 最後小題 8 分, 共 68 分)

a. 假設溫度在 300K，此氣體在定容下的熱容量（heat capacity）爲何？並解釋你的結果。

b. 假設粒子的碰撞截面積爲 $1nm^2$， 試問在溫度爲 T=300K，將容器體積減半，並保持溫度不變，容器內粒子一秒鐘所經歷的碰撞次數，會有怎樣的變化？

c. 若在等溫的條件下，緩慢可逆地壓縮活塞，使系統體積減半，在此變化過程中，我們對系統所做的功與熱交換爲何？此氣體的內能、焓、熵、自由能的變化爲何？

d. 若該雙原子分子爲 HCl (H = 1 amu, Cl = 35 amu, 1 amu = $1.67\times10^{-24}g$),經由設計用遠紅外線去照光並量測吸收光譜,得知在 2990 cm^{-1} 有一強的吸收峰,試計算該分子振動的力常數 k (force constant) (要寫單位) =? ($\bar{\nu}=\frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$)

e. 今改用微波光來照射,發現其在 $J = 3 \leftarrow 2$ 的轉動躍遷譜線位置爲 63.56 cm^{-1}, 試問該分子的轉動常數 B (rotational constant) =? ($F(J) = BJ(J+1)$, $\hbar = 1.054 \times 10^{-34} Js, c = 3 \times 10^{8} m/s$)

f. 由上小題的光譜數據, 試求出該分子的鍵長 (Å)? ($B = \dfrac{\hbar}{4\pi c I}$)

g. 若以 20487 cm^{-1} 入射光去量測其拉曼散射 (Raman scattering) 轉動光譜,則其 $J = 4 \leftarrow 2$ Stokes 散射譜線的位置應是多少 cm^{-1}?

分析試題 (100 分)

注意！！必須在答案紙上各題題號處作答

題組七：環境化學與環境分析 (共 30 分)

選擇題(單選): (每題 2 分，共 10 分)

1. 下列何種環境公約可稱得上是人類有史以來以「法規形式」達成環境保護作爲之典範?
   A. 京都議定書　B. 斯德哥爾摩公約　C. 蒙特婁議定書
   D. 生物多樣性公約　E. 聯合國海洋公約

2. 關於 PCBs 的敘述何者不正確?
   A. 有 209 種衍生物　B. 有熱穩定性與不易燃燒性
   C. 有部分物種不帶有氯元子　D. 極性低容易溶於生物脂肪

3. 造成大氣平流層中臭氧破壞的物質爲何?
   A. PCBs　B. dioxins　C. CFCs　D. DDT　E. CO_2　F. CH_4

4. 雖然氟氯碳化物已被禁用，但南極的臭氧破壞問題依然會持續幾十年，爲何如此?
   A. 制約排放的公約運作不理想;　B. 仍有其它未知物質會繼續破壞臭氧
   C. 氟氯碳化物並不會破壞臭氧;
   D. 空氣中的氟氯碳化物不容易在短時間內消失

5. 毒性當量因子(toxicity equivalency factor)TEF 是用來表示下列何種物質的毒性大小?
   A. DDT　B. 重金屬　C. PCDFs/PCDD/PCB　D. CFCs

簡答題: (共20分)

1. 在處理固態環境樣品時，請描述兩個較爲環保的前處理方法，並比較這兩個方法的優缺點。(10 points)

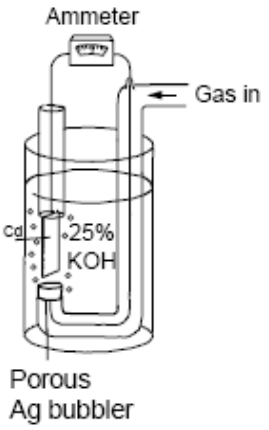
2. 試預估1,2-dibromoethylene（$C_2H_2Br_2$）同位素離子峰的相對強度比爲何？(5 points)

3. 由氣相層析質譜儀所獲得的層析圖譜可提供那些資訊？(5 points)

題組八：(共 40 分)

第一部分：(20 分)

1. (10%)



Anode reaction:

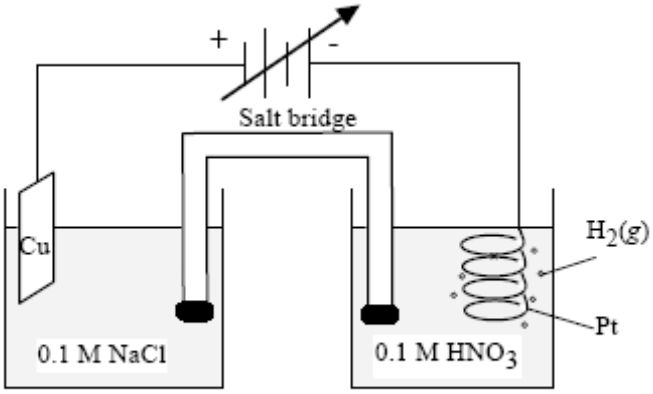
$Cd(s) + 2OH^- \rightleftharpoons Cd(OH)_2(s) + 2e^-$

Cathode reaction:

$\frac{1}{2}O_2(g) + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2OH^-$

圖中的電池，可用於測量氣體中氧氣濃度。當氧氣穿過多孔洞 silver bubbler，氧氣將被定量消耗，而同時鎘則被氧化成鎘離子(Cd^{2+})。假設二未知氣體分別含有 (a) 1.00 ppt (v/v) 及 (b) 1.00 ppm (v/v) 的氧氣量，在溫度 293 K 和壓力 1.00 bar，以恆定速率 30.0 mL/min 通入電池中。試問多少電流將被衡量電流表所測得?(已知理想氣體常數 R = 0.08314 L bar K^{-1} mol^{-1}）

2. (10%)



$Cu(s) \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ $\quad$ $H_2O + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2(g) + OH^-$

圖中的電解槽以恆定電流 0.021 96 安培(A) 運行；右側槽中，49.22 mL 的氫氣被生產（在溫度303 K 和 壓力 0.996 bar 的條件下）；而左槽中，銅金屬被被氧化成銅離子(Cu^{2+})。

(a) 如果因電解所產生的 Cu^{2+} 須要 47.36 mL EDTA滴定，試問 EDTA 的濃度爲何？

(b) 針對因電解所產生的 49.22 mL 的氫氣，試問須要進行多長的電解時間才可達成？

第二部分：(20 分)

繪製鋅之 Pourbaix Diagram (E-pH diagram)，其相關反應如下:

(1) $O_2 + 4H^+ + 4e = H_2O$ $E^o = 1.23$ V

(2) $2H^+ + 2e = H_2$ $E^o = 0$ V

(3) $Zn^{++} + 2e = Zn$ $E^o = -0.76$ V

(4) $ZnO + 2H^+ + 2e = Zn + H_2O$ $E^o = -0.44$V

(5) $ZnO_2^{2-} + 4H^+ + 2e = Zn + 2H_2O$ $E^o = 0.44$V

(6) $Zn^{++} + H_2O = ZnO + 2H^+$ $K = 1.1\times10^{-11}$

(7) $ZnO + H_2O = ZnO_2^{2-} + 2H^+$ $K = 1.1\times10^{-30}$

試由上列各反應式計算其電位與 pH 關係。

(環境條件為 $P_{O2} = 0.21$ atm；$P_{H2} = 1\times10^{-6}$ atm；$[Zn^{++}]=[ZnO_2^{2-}]=1\times10^{-6}$; T=25 °C)。

題組九：質譜 (共 30 分)

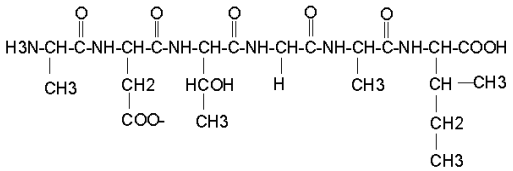
1. 請寫出質譜(mass spectrometry)所測量的性質為何。(5 分)

2. (1) 蛋白質體學中最常用的兩種游離法 ESI (Electrospray ionization) 和 MALDI (Matrix-assited laser desorption/ionization)，請畫出兩種離子化游離源的示意圖，並敘述兩種離子化方法之原理。(8 分)
   (2) 請畫出 M.W. =10,000 之蛋白質其 ESI 及 MALDI 質譜圖。(5 分)

3. 質譜技術在蛋白質體研究中扮演重要的角色，請寫出(1)以 MALDI-TOFMS 以及 (2) tandem mass spectrometer 如何鑑定蛋白質身分(protein identification)？(12 分)
   (1) 範例: 以下為一蛋白質的序列

   MVYIIAEIGC NHNGDINLAK KMVDVAVSCG VDAVKFQTFK AEKLISKFAP
   KAEYQKATTG TADSQLEMTK RLELSFEEYL EMRDYAISKG VETFSTPFDE
   ESLEFLISTD MPIYKIPSGE ITNLPYLEKI GKQQKKVILS TGMAVMEEIH
   QAVNILRQNG TTDISILHCT TEYPTPYPSL

   (2) 範例:



第 41 屆國際化學奧林匹亞競賽決選營

理 論 測 驗　答案卷　考試時間：8：00～13：00

無機試題答案卷 (100 分)

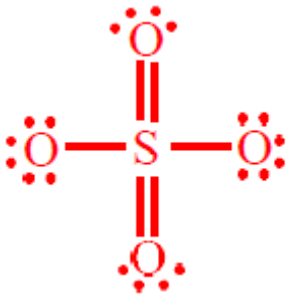
編號：_____

注意！！必須在答案紙上各題題號處作答

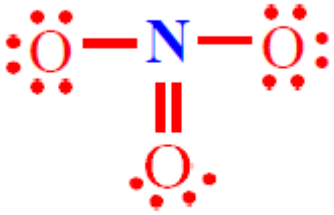
題組一：結構與鍵結（ 共 50 分)

1. (15%)

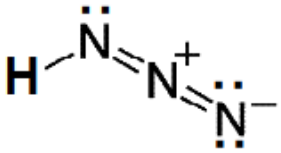
a.



b.

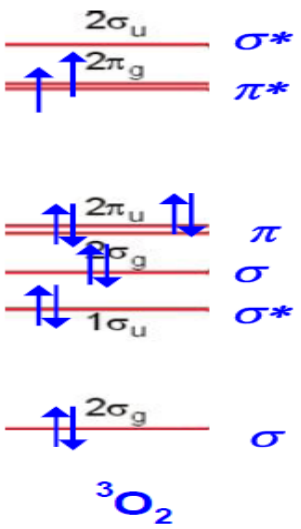


c

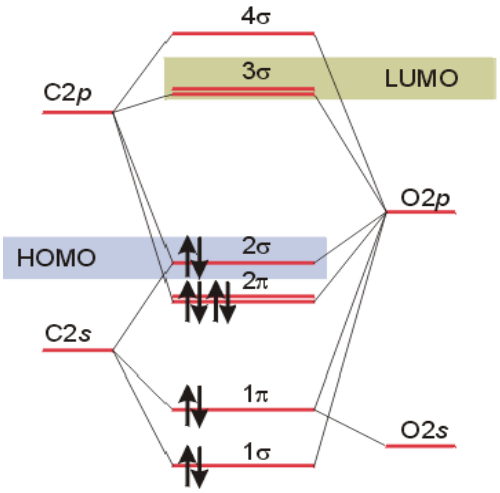


2. (20%)

(a) MO for O_2. Final two electrons occupy orbital and make O2 triplet ground state.

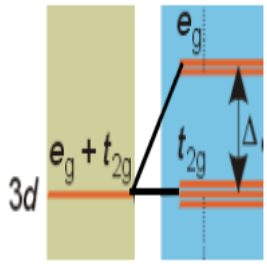


(b) MO for CO. It uses the HOMO 2s orbital for coordination. This orbital is closer to carbon, therefore, carbon is the coordination atom. (20%)



3. (15%)

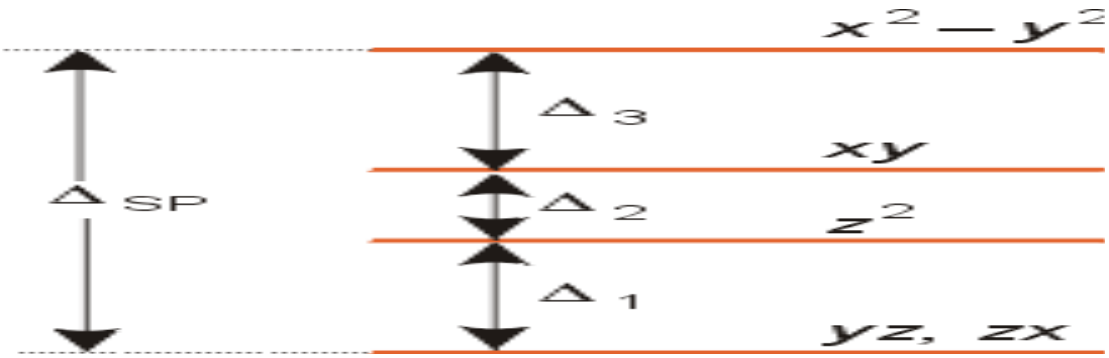
a)



b) If π-donor exist, t2g orbitals will move up to anti-bonding oebitals. Crystal field splitting decreases (smaller Δ_0). If π–acceptor exist, tag orbitals will move down to be bonding orbitals. Crystal field splitting increases (larger Δ_0).

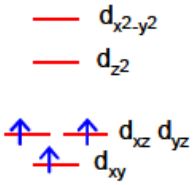
題組二：配位化合物與光譜（ 共 50 分)

1. (10%)



2. (20%)

Comples $[CrCl(NH_3)_5]^{2+}$ is C4v in symmetry and has d^3 electronic configuration. The *d*-orbital splitting diagram is shown on right. The two small bands are assigned to two *dd* transition and the more intensity band is assigned to LMCT charge-transfer. The magnetic moment for d^3 is $(3(3+2))^{1/2} = 3.8\ \mu_B$. (20%)



3. (20%)

Since more electron-donating incoming ligand gives higher reaction rate constant, it is more likely to be an associative mechanism. The unit of the rate constant also an indication of a bimolecular reaction. (10%) The rate law is: (10%)

$R = k\ [Pt(py)_2Cl_2][\ Y]$.

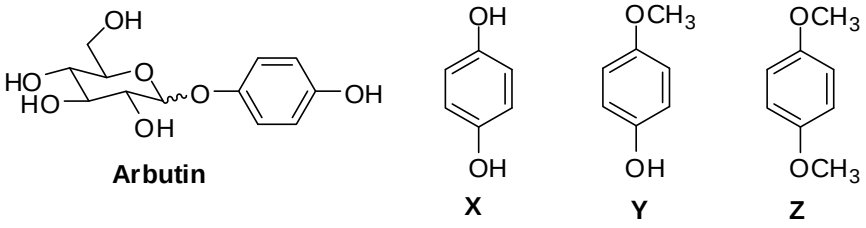
有機試題答案卷 (100 分)

編號：_____

注意！！必須在答案紙上各題題號處作答

題組三：(共 30 分)

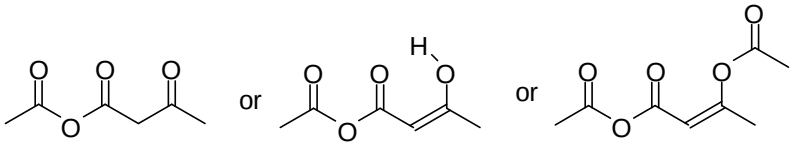
1. (4 points each, total 16 points)



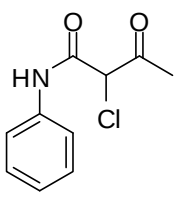
Arbutin **X** **Y** **Z**

2. (2 points for **A**, 4 points each for **C**, **D**, and **E**; total 14 points)

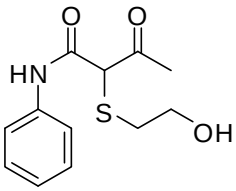
A



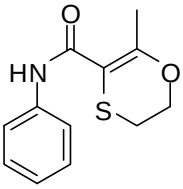
A



C



D

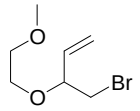


E

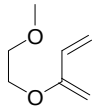
題組四：(共 70 分)　　編號：_____

第一部分：(30 分)

(i) **A**

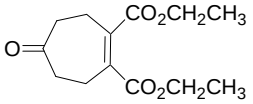


(ii) **B**

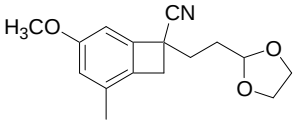


(iii) 8 sets: 0.68-0.72 (m, 2H), 1.04-1.08 (m, 2H), 3.37 (s, 3H), 3.49-3.52 (m, 2H), 3.10-3.63 (m, 2H), 5.06 (d, J = 10.7 Hz, 1H), 5.20 (d, J = 17.3 Hz, 1H), 5.62 (dd, J = 10.5, 17.1 Hz, 1H).

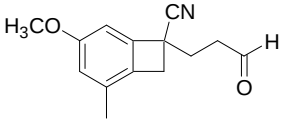
(iv) **D**



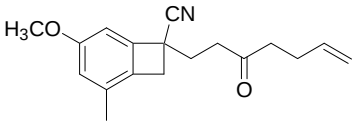
(v) **E**



(vi) **F**

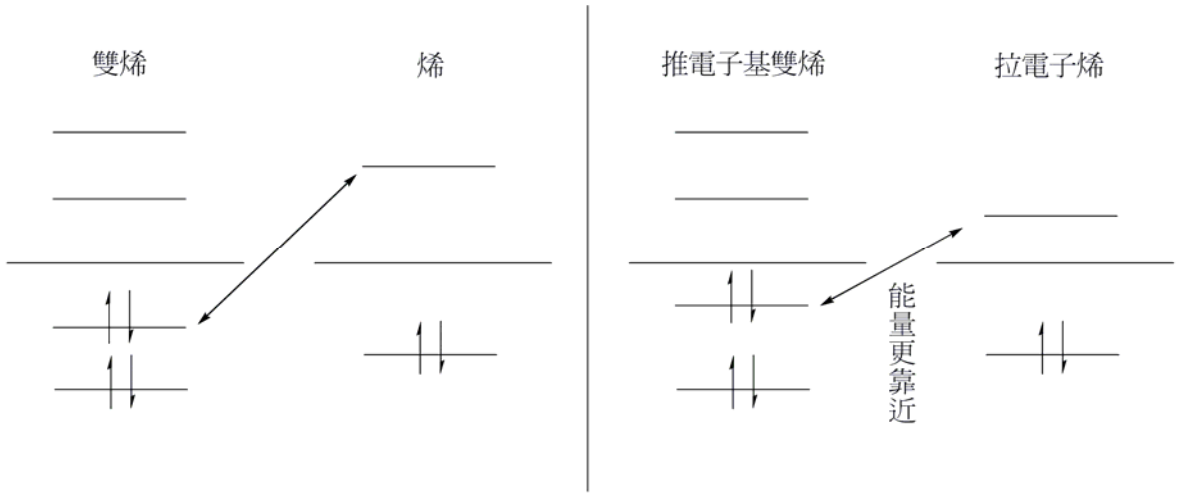


(vii) **G**



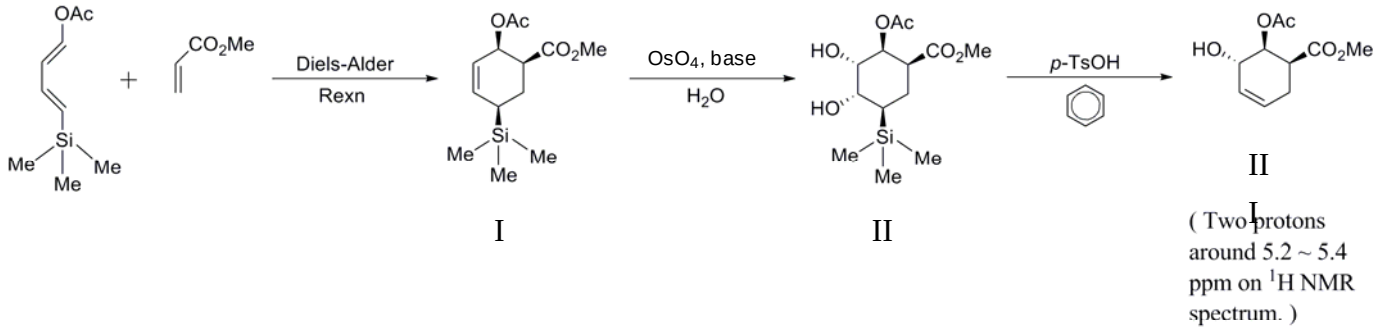
第二部分：（40 分)　　**編號：_____**

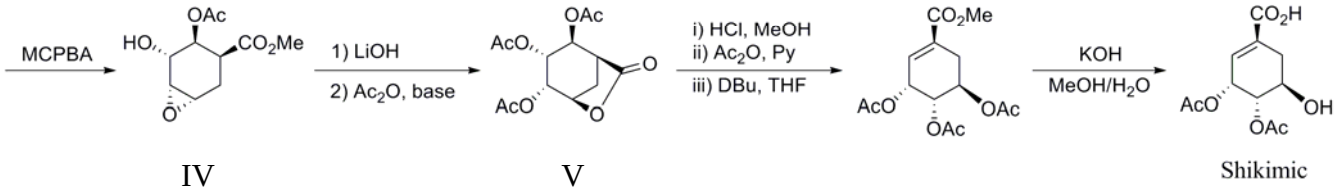
A(a) (4 分)



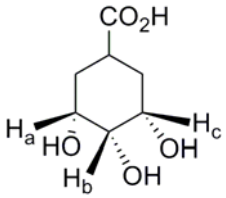
當雙烯具推電子基可使 HOMO 提高，而烯具拉電子基可使 LUMO 降低，此時雙烯的 HOMO 能階接近烯類 LUMO 的能階，使它們更容易結合。(4 分)

(b) 如圖，每個 4 分(5x4 共 20 分) （立體化學全對才給分）





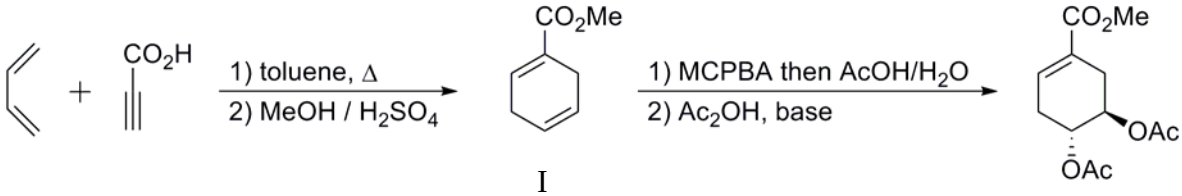
(c)



H_a 與 H_b 爲 diastereotopic hydrogen (2 分)

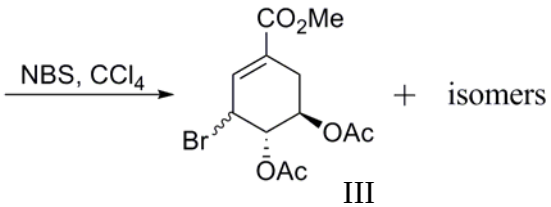
H_a 與 H_c 爲 enanatirtopic hydrogen (2 分)

(B) 如圖，每個 3 分 (4x3，共 12 分) （立體化學全對才給分）

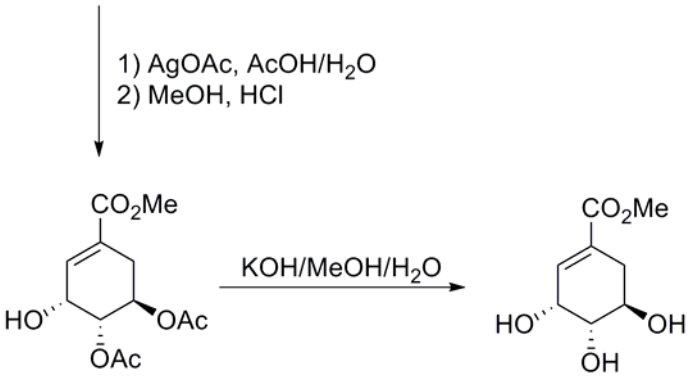


I

II



III



IV

Kishimic acid

編號：_____

物化試題答案卷 (100 分)

注意！！必須在答案紙上各題題號處作答

題組五：(共 32 分)

所有計算均需列式，最後之答案都需附有單位。(k_B = 1.38×10^{-23} J·K^{-1})
計算未列式不給分；未寫單位或單位錯誤扣一分；答案錯誤(差 2%以上)扣一分。
配分：H 題 5 分，其餘每題各 3 分；共 32 分。

(一) 配分：H 題 5 分，其餘每題各 3 分；共 32 分。

計算未列式不給分；未寫單位或單位錯誤扣一分；答案錯誤(差 2%以上)扣一分。

(A) $\bar{v} = \sqrt{\dfrac{8k_BT}{\pi m}} = \sqrt{\dfrac{8\times1.38\times10^{-23}\times298.15}{\pi\times(29.0\times10^{-3}/6.02\times10^{23})}} = 466\ m\cdot s^{-1}$

(B) $\rho = \dfrac{N}{V} = \dfrac{P}{kT} = \dfrac{1.013\times10^{5}}{1.38\times10^{-23}\times298.15} = 2.46\times10^{25}\ m^{-3}$

(C) $D = \dfrac{\eta}{m\times\rho} = \dfrac{1.23\times10^{-5}}{4.82\times10^{-26}\times2.46\times10^{25}} = 1.04\times10^{-5}\ m^2\cdot s^{-1}$

(D) $\lambda = \dfrac{3D}{\bar{v}} = \dfrac{3\times1.04\times10^{-5}}{466} = 6.70\times10^{-8}\ m$

(E) $\lambda = \dfrac{\bar{v}}{z} = \dfrac{1}{\sqrt{2}\pi d^2\rho}$

$$d = \left(\frac{1}{\sqrt{2}\pi\lambda\rho}\right)^{1/2} = \left(\frac{1}{\sqrt{2}\pi\times6.70\times10^{-8}\times2.46\times10^{25}}\right)^{1/2} = 3.70\times10^{-10}\ m$$

(F) $z = \dfrac{\bar{v}}{\lambda} = \dfrac{466}{3.70\times10^{-10}} = 1.26\times10^{12}\ s^{-1}$

(G) $Z = \dfrac{1}{2}\times z\times\rho = \dfrac{1}{2}\times1.26\times10^{12}\times2.46\times10^{25} = 1.55\times10^{37}\ m^{-3}\cdot s^{-1}$

(H) $\rho = \dfrac{N}{V} = N_a[X]$ $\quad Rate = \dfrac{Z}{N_a}\times\exp\left(-\dfrac{E_a}{RT}\right)$ $\quad$ unit: mol ·m^{-3}·s^{-1}

$Rate = \dfrac{\sqrt{2}}{2}N_a(\pi d^2)\bar{v}\cdot\exp\left(-\dfrac{E_a}{RT}\right)\cdot[X]^2$ $\quad \because$ Rate = k[X]^2

$\therefore\ k = \dfrac{\sqrt{2}}{2}N_a(\pi d^2)\bar{v}\exp\left(-\dfrac{E_a}{RT}\right)$ $\quad$ unit: mol^{-1}·m^3·s^{-1}

$k = 500\sqrt{2}\times N_a\times(\pi d^2)\times\bar{v}\times\exp\left(-\dfrac{E_a}{RT}\right)$ $\quad$ unit: M^{-1}·s^{-1}

(I) $k = 500\sqrt{2} \times 6.02 \times 10^{23} \times \pi \times (3.70 \times 10^{-10})^2 \times 466 \times \exp\left(-\frac{10000}{8.31 \times 298.15}\right)$

$k = 1.51 \times 10^9\ M^{-1} \cdot s^{-1}$

(J) Rate = $k[X]^2 = 1.51 \times 10^9 \times (1.0 \times 10^{-6})^2 = 1.51 \times 10^{-3}\ M \cdot s^{-1}$

(二) 答案

a.

$E = E_{\text{trans}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} = \frac{3}{2}RT + \frac{2}{2}RT + 0$，由於振動的能階差遠大於室溫所對應的熱能，在室溫下，雙原子分子處於振動的基態。因此其熱含量只有移動與轉動的貢獻：

$$C_V = \left(\frac{dE}{dQ}\right) = \frac{3}{2}R + \frac{2}{2}R = \frac{5}{2}R$$

b. 碰撞頻率與分子的平均速度有關，單位時間內，一碰撞截面積爲 σ 的分子所掃出的體積爲 $\bar{v}\sigma$，所有在此體積中的粒子均與其發生碰撞，所以碰撞次數爲 $\bar{v}\sigma\frac{N}{V}$，加上相對速率的修正，可得一個粒子在一秒鐘內所經歷的碰撞次數：

$W = \sqrt{2}\bar{v}\sigma\frac{N}{V}$ 。

乘上總粒子數，除以 2 避免重複計算，得到總碰撞次數爲

$W_{\text{tot}} = \sqrt{2}\bar{v}\sigma\frac{N}{V}N\frac{1}{2} = \sqrt{2}\sqrt{\frac{3RT}{\pi m}}\sigma\frac{N}{V}N\frac{1}{2}$ 。

由此公式可知，若是溫度與粒子數不變，總碰撞次數與體積成反比，因此總碰撞次數變爲原來的兩倍。

c. 等溫可逆壓縮（$P_{\text{ext}} = P = \frac{nRT}{V}$）爲原來體積的一半：

$$w = -\int P_{\text{ext}}dV = -\int_V^{V/2}\frac{RT}{V}dV = -RT\ln V\Big|_V^{V/2} = RT\ln 2$$

理想氣體的內能只與溫度有關，所以定溫下，內能不變 $\Delta E = 0$，第一定律告訴我們 $\Delta E = q + w = 0$，所以 $q = -w = -RT\ln 2$。

焓爲 $H = E + PV$，所以 $\Delta H = \Delta E + \Delta PV = 0 + \Delta(nRT) = 0$。

熵可由可逆的熱交換得出：$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = -R\ln 2$。

自由能爲 $G = H - TS = E + PV - TS$，變化爲
$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -T\Delta S = RT\ln 2$

d.

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{c}{\lambda} = c\bar{\nu} = 3\times 10^{10}\,cm\,s^{-1} \times 2990cm^{-1} = 8.97\times 10^{13}\,s^{-1}$$

$$\mu = \frac{35}{36}\times 1.67\times 10^{-24}\,g = 1.62\times 10^{-24}\,g$$

$$\therefore k = (2\pi)^2(8.97\times 10^{13}\,s^{-1})^2(1.62\times 10^{-24}\,g) = 5.15\times 10^5\,gs^{-2} = 515Nm^{-1}(kgms^{-2}m^{-1})$$

e.

$$F(J) - F(J-1) = 2BJ,\ J = 3 \leftarrow 2,\ \therefore J = 3,\ 2BJ = 6B = 63.56cm^{-1}$$

$$\therefore B = \frac{63.56}{6}cm^{-1} = 10.59cm^{-1}$$

f.

$$B = \frac{\hbar}{4\pi cI} = \frac{1.054\times 10^{-34}\,Js}{4\times 3.1416\times 3\times 10^8\,ms^{-1}\times I} = 10.59cm^{-1} = 1059m^{-1}$$

$$\therefore I = 2.64\times 10^{-47}\,kgm^2 = \mu r^2 = 1.62\times 10^{-27}\,kg\times r^2$$

$$\therefore r^2 = 1.62\times 10^{-20}\,m^2,$$

$$\therefore r = 1.28\times 10^{-10}\,m = 1.28\,\mathring{A}$$

g.

$J = 4 \leftarrow 2$ 爲拉曼 stokes 第 3 條,其與入射光相差 6B+4B+4B=14B,而 B=10.59cm^{-1}, 所以其譜線位置爲 $20487cm^{-1} - 14\times(10.59cm^{-1}) = 20338.74cm^{-1}$

分析試題 (100 分)

注意！！必須在答案紙上各題題號處作答

題組七：環境化學與環境分析 (共 30 分)

選擇題(單選): (每題 2 分，共 10 分)

(A)1. 下列何種環境公約可稱得上是人類有史以來以「法規形式」達成環境保護作爲之典範?

A. 京都議定書　B. 斯德哥爾摩公約　C. 蒙特婁議定書
D. 生物多樣性公約　E. 聯合國海洋公約

(C)2. 關於 PCBs 的敘述何者不正確?

A. 有 209 種衍生物　B. 有熱穩定性與不易燃燒性
C. 有部分物種不帶有氯元子　D. 極性低容易溶於生物脂肪

(C)3. 造成大氣平流層中臭氧破壞的物質爲何?

A. PCBs　B. dioxins　C. CFCs　D. DDT　E. CO_2　F. CH_4

(D)4. 雖然氟氯碳化物已被禁用，但南極的臭氧破壞問題依然會持續幾十年，爲何如此?

A. 制約排放的公約運作不理想;　B. 仍有其它未知物質會繼續破壞臭氧
C. 氟氯碳化物並不會破壞臭氧;
D. 空氣中的氟氯碳化物不容易在短時間內消失

(C)5. 毒性當量因子(toxicity equivalency factor)TEF 是用來表示下列何種物質的毒性大小?

A. DDT　B. 重金屬　C. PCDFs/PCDD/PCB　D. CFCs

簡答題: (共20分)

1. 在處理固態環境樣品時，請描述兩個較爲環保的前處理方法，並比較這兩個方法的優缺點。(10 points)

Ans:

a 超臨界萃取

b 高溫高壓溶劑萃取

2. 試預估1,2-dibromoethylene（$C_2H_2Br_2$）同位素離子峰的相對強度比為何？(5 points)

Ans: 1：2：1

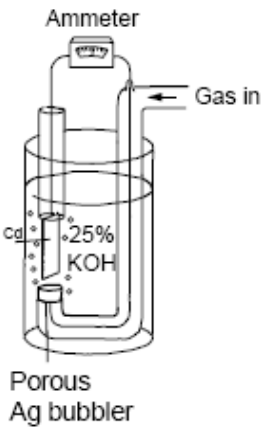
3. 由氣相層析質譜儀所獲得的層析圖譜可提供那些資訊？(5 points)

Ans: 分子量、結構、區域、種類、基本性質。

題組八 : (共 40 分)

第一部分：(20 分)

1. (10%)



Anode reaction:

$Cd(s) + 2OH^- \rightleftharpoons Cd(OH)_2(s) + 2e^-$

Cathode reaction:

$\frac{1}{2}O_2(g) + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2OH^-$

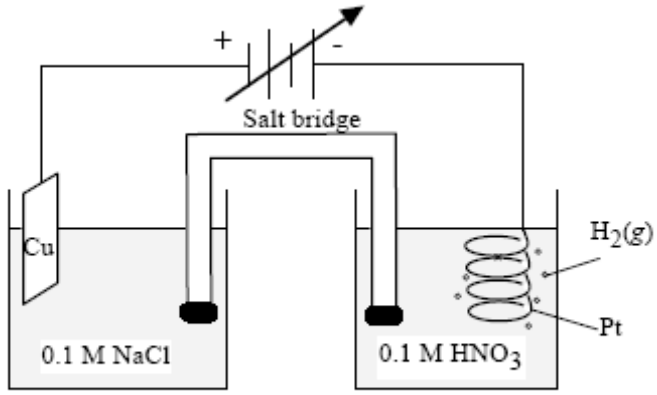
圖中的電池，可用於測量氣體中氧氣濃度。當氧氣穿過多孔洞 silver bubbler，氧氣將被定量消耗，而同時鎘則被氧化成鎘離子(Cd^{2+})。假設二未知氣體分別含有 (a) 1.00 ppt (v/v) 及 (b) 1.00 ppm (v/v) 的氧氣量，在溫度 293 K 和壓力 1.00 bar，以恆定速率 30.0 mL/min 通入電池中。試問多少電流將被衡量電流表所測得?(已知理想氣體常數 R = 0.08314 L bar K^{-1} mol^{-1}）

Ans:

1.00 ppt corresponds to 30.0/1 000 = 0/030 0 mL of O2/min = 5.00 x 10^{-4} mL of O2/s. The moles of oxygen in this volume are
***n* =*PV/RT* = (1.00 bar)(5.00 × 10^{-7} L)/(0.083 14 L bar K^{-1} mol^{-1})(293 K) = 2.053 × 10^{-8} mol**
For each mole of O2, four moles of e- flow through the circuit, so e^- = 8.210 × 10^{-8} mol/s = 8.21 × 10^{-3} C/s = 8.21 mA. (5%)

An oxygen content of 1.00 ppm would give a current of 8.21 μA instead (5%)

2. (10%)



$Cu(s) \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ $\quad$ $H_2O + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2(g) + OH^-$

圖中的電解槽以恆定電流 0.021 96 安培(A) 運行；右側槽中，49.22 mL 的氫氣被生產（在溫度303 K 和 壓力 0.996 bar 的條件下）；而左槽中，銅金屬被被氧化成銅離子(Cu^{2+})。

(a) 如果因電解所產生的 Cu^{2+} 須要 47.36 mL EDTA滴定，試問 EDTA 的濃度爲何？

(b) 針對因電解所產生的 49.22 mL 的氫氣，試問須要進行多長的電解時間才可達成？

Ans:

(a) For every mole of H_2 produced, 2 moles of e^- are consumed and one mole of Cu is oxidized. Therefore, 1.946 mmol of Cu^{2+} are produced and the concentration of EDTA is 1.946 mmol/47.36 mL = 0.041 09 M. (5%)

(b) 1.946 mmol of H_2 comes from 2(1.946) = 3.892 mmol of e^- = $(3.892 \times 10^{-3})(96\ 485) = 3.755 \times 10^2$ C Time = 3.755×10^2 C/(0.021 96 C/s) = 1.710×10^4 s = 4.75 h. (5%)

第二部分：(20 分)

繪製鋅之 Pourbaix Diagram (E-pH diagram)，其相關反應如下:

(1) $O_2 + 4H^+ + 4e = H_2O$ $E^o = 1.23$ V

Ans: 1.20 – 0.0591 pH

(2) $2H^+ + 2e = H_2$ $E^o = 0$ V

Ans: 0.1773 – 0.0591 pH

(3) $Zn^{++} + 2e = Zn$ $E^o = -0.76$ V

Ans: - 0.9373

(4) $ZnO + 2H^+ + 2e = Zn + H_2O$ $E^o = -0.44$V

Ans: -0.44 – 0.0591 pH

(5) $ZnO_2^{2-} + 4H^+ + 2e = Zn + 2H_2O$ $E^o = 0.44$V

Ans: 0.6173 – 0.1182 pH

(6) $Zn^{++} + H_2O = ZnO + 2H^+$ $K = 1.1x10^{-11}$

Ans: pH = 8.48

(7) $ZnO + H_2O = ZnO_2^{2-} + 2H^+$ $K = 1.1x10^{-30}$

Ans: pH = 11.98

試由上列各反應式計算其電位與 pH 關係。

(環境條件爲 $P_{O2} = 0.21$ atm；$P_{H2} = 1x10^{-6}$ atm；$[Zn^{++}]=[ZnO_2^{2-}]=1x10^{-6}$; T=25 °C)。

(1) $O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O \quad E^\circ = 1.21\,V$

Nernst eq.

$$E = E^\circ + \frac{RT}{4F} \ln P_{O_2} \cdot a_{H^+}^4$$

$$= E^\circ + \frac{RT}{4F} \ln P_{O_2} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

$$= E^\circ + \frac{0.0591}{4} \log P_{O_2} + 0.0591 \log a_{H^+}$$

$$= E^\circ + \frac{0.0591}{4} \log 0.21 - 0.0591\, pH$$

$$= 1.20 - 0.0591\, pH$$

(2) $2H^+ + 2e = H_2 \quad E^\circ = 0\,V$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln a_{H^+}^2 / P_{H_2}$$

$$= E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln P_{H_2} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

$$= E^\circ - \frac{0.0591}{2} \log P_{H_2} - 0.0591\, pH$$

$$= 0.1773 - 0.0591\, pH$$

$Zn^{++} + 2e = Zn \quad E^\circ = -0.76\,V$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{++}}$$

$$= E^\circ + \frac{0.0591}{\ } \log a_{\ } = -0.9373$$

(4) $ZnO + 2H^+ + 2e = Zn + H_2O \quad E^\circ = -0.44\,V$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln a_{H^+}^2$$

$$= E^\circ - 0.0591\, pH = -0.44 - 0.0591\, pH$$

(5) $ZnO_2^{2-} + 4H^+ + 2e = Zn + 2H_2O \quad E^\circ = 0.44$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln a_{ZnO_2^{2-}} a_{H^+}^4$$

$$= E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln a_{ZnO_2^{2-}} + \frac{2RT}{F} \ln a_{H^+}$$

$$= 0.6173 - 0.1184\, pH$$

(6) $Zn^{++} + H_2O = ZnO + 2H^+ \quad K = 1.1 \times 10^{-11}$

$$K = \frac{a_{H^+}^2}{a_{Zn^{++}}}$$

$$a_{H^+} = \sqrt{K \cdot a_{Zn^{++}}} = 3.3166 \times 10^{-9}$$

$$pH = 8.48$$

(7) $ZnO + H_2O = ZnO_2^{2-} + 2H^+ \quad K = 1.1 \times 10^{-30}$

$$K = a_{ZnO_2^{2-}} \cdot a_{H^+}^2$$

$$a_{H^+} = \sqrt{\frac{K}{a_{ZnO_2^{2-}}}} = 1.0488 \times 10^{-12}$$

$$pH = 11.98$$

題組九：質譜 (共 30 分)

1. 請寫出質譜(mass spectrometry)所測量的性質爲何。(4 分)

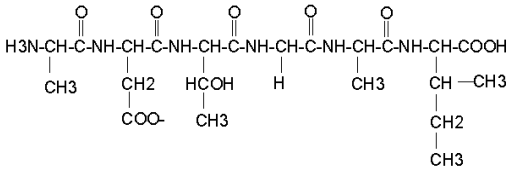
2. 蛋白質體學中最常用的兩種游離法 ESI (Electrospray ionization) 和 MALDI (Matrix-assited laser desorption/ionization)，請畫出兩種離子化游離源的示意圖，並敘述兩種離子化方法之原理。(6 分)

3. 質譜技術在蛋白質體研究中扮演重要的角色，請寫出(1)以 MALDI-TOFMS 以及 (2) tandem mass spectrometer 如何鑑定蛋白質身分(protein identification)？(10 分)

   (1) 範例: 以下爲一蛋白質的序列

   MVYIIAEIGC NHNGDINLAK KMVDVAVSCG VDAVKFQTFK AEKLISKFAP KAEYQKATTG TADSQLEMTK RLELSFEEYL EMRDYAISKG VETFSTPFDE ESLEFLISTD MPIYKIPSGE ITNLPYLEKI GKQQKKVILS TGMAVMEEIH QAVNILRQNG TTDISILHCT TEYPTPYPSL

   (2) 範例:

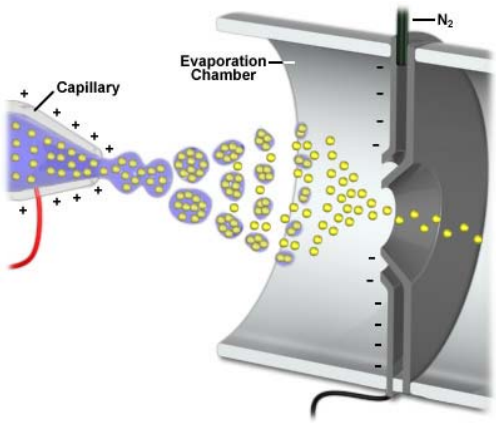


1. What is the property that mass spectrometry measure?

Ans: mass-to-charge ratio. So the molecular weight of an analyte can be determined when charge state can be resolved in mass spectrometry..

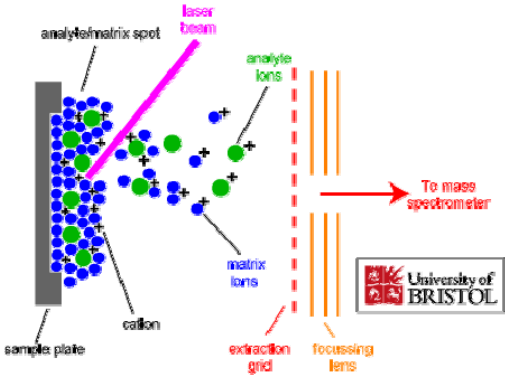
2. The era of biological mass spectrometry was opened up by the successful application of MALDI and ESI on protein analysis.
   A) What are ESI and MALDI? Please draw the schematics and describe the principle of ESI and MALDI.
   B) Please draw the mass spectra obtained by ESI and MALDI for a protein with molecular weight of 10,000.

Electrospray is a soft ionization method. Ionization is the process of generating a gas phase ion from a typically solid or liquid chemical species. When the high voltage is turned on to the capillary filled with analyte and volatile solvent, the liquid being pumped through the tube transforms into a fine continuous mist of droplets that fly rapidly toward the counter-electrode. Charged droplets will be produced with high density of charges on the surface of the droplets. After the solvent evaporate, the droplet will be smaller and finally turn into singly charged analyte. .



The mechanism of MALDI is believed to consist of three basic steps: (i) Formation of a 'Solid Solution' of analyte and matrix. (ii) After the laser beam is irritated onto the surface of the matrix-analyte solid solution, the laser frequency causes rapid vibrational excitation and cause desorption , of the solid solution from the surface consists of analyte molecules surrounded by matrix and salt ions. The matrix molecules evaporate away from the clusters to leave the free analyte in the gas-phase.

(iii) The matrix molecules are stabilized through proton transfer to the analyte and form cationic analyte. The formed ions are then extracted into the mass spectrometer by ion optics.



(Reference from Dept. Chemistry, The University of Bristol)

.

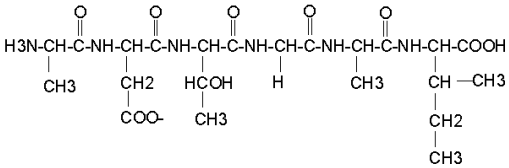
3. Mass spectrometry has become one of the core technologies for proteomics. Please use the following example to *describe the principle* and *show* how to perform (a) **Peptide Mass Fingerprinting** (b) **Tandem mass spectrometry** for protein identification for protein identification.

A) You can use the following protein sequence as an example.(**5 points**)

MVYIIAEIGC NHNGDINLAK KMVDVAVSCG VDAVKFQTFK AEKLISKFAP KAEYQKATTG TADSQLEMTK RLELSFEEYL EMRDYAISKG VETFSTPFDE ESLEFLISTD MPIYKIPSGE ITNLPYLEKI GKQQKKVILS TGMAVMEEIH QAVNILRQNG TTDISILHCT TEYPTPYPSL

B) How can we use the fragmentation from CID to derive the sequence? (**5 points**)

(You can use the following peptide sequence to predict the fragment).



(A) The protein will be digested into small peptides with enzyme.
MALDI-TOF MS will be used to obtain the peptide mass fingerprint.
The obtained peptide mass fingerprint will be used to compare masses of fragments with database prediction to identify the candidate protein.
With the example by trypsin digestion, the amino acids, R, K will be digested through C-terminus.

(B) By tendem mass spectrometry, the peptides will dissociate through the peptide bond. In the example, the bond between C—N will be most fragile in gas phase. So they may produce y- and b- ions for amino acid sequence determination.

4.