

2013 年第四十五屆國際化學奧林匹亞競賽 --理論測驗試題(3)

第四十五屆國際化學奧林匹亞競賽代表團

理論試題 (續)

問題七、多變化的過錳酸根滴定法 (8 points)

Quest.	1	2	3				4	5		Total
			a	b	c	d		a	b	
Marks	2	2	4	2	2	6	7	7	2	34

許多還原劑的定量，可用過錳酸根離子在鹼性條件下，還原成錳酸根離子之滴定來決定。

1. 寫出用過錳酸根滴定甲酸根之離子反應式，滴定反應在含 $\sim 0.5 \text{ M NaOH}$ 的水溶液中進行。

在鹼性條件下的過錳酸根滴定法，經常加入鉍離子鹽類，用以產生 BaMnO_4 沉澱。

2. 哪些錳酸根離子的氧化還原反應，會被添加鉍鹽而抑制？寫出任一反應之平衡反應式。

將 $10.00\text{mL } (V_{\text{Mn}})$ ， $0.0400\text{M}(c_{\text{Mn}})$ 的 KMnO_4 溶液置於 3 個燒杯 A，B，C 中，分別進行不同的反應。

3. 燒杯 A: 加入含有未知量的巴豆酸(crotonic acid, CA); $\text{CH}_3\text{-CH=CH-COOH}$ (m_{CA}) 溶液, 並加入鹼液和硝酸鋇(均過量), 讓混合物反應 45 分鐘。已知在此實驗條件下, 每個巴豆酸分子會失去 10 個電子。CA 的莫耳質量是 86.09 g/mol.。

a) 寫出總反應的平衡離子方程式。

上述反應完成後, 再加入 8.00mL (V_{CN}), 0.0100 M (c_{CN}) 的氰化鉀溶液。這會導致下列反應:



此時將 BaMnO_4 沉澱物過濾出, 濾液中過量的氰根離子用 0.0050M (c_{Ag}) 的 AgNO_3 溶液滴定, 直到看見沉澱物生成。注意: CN^- 和 CNO^- 均為鹵素離子的類似物, 但 CNO^- 不會和銀離子形成沉澱。

b) 寫出最初添加銀離子到氰根離子溶液時, 形成的錯合物的分子式(形成沉澱物前)。

c) 寫出沉澱物的分子式。

d) 計算巴豆酸的含量(用 mg 為單位)，若達到滴定終點，共使用 5.40 mL (V_{Ag}) 的銀鹽溶液。

計算及答案：

4. 燒杯 B：加入另一巴豆酸樣本(不同濃度)和過量的鹼液。此樣本不含銀鹽。加入過量的 KI 作為還原劑 (而不是氰化物)。將混合物再酸化，所生成的碘可用 0.1000M (c_S) 的硫代硫酸鈉溶液滴定定量。到達終點時，使用 4.90 mL (V_{S1}) 的滴定劑。

計算巴豆酸的含量(用 mg 為單位)。

計算及答案：

5. 燒杯 C：加入含二價錫之樣品，將溶液調至弱鹼性。二價錫完全氧化成 $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ ，同時有一過錳酸鹽還原產物沉澱。此沉澱物被分離、水洗、在 250°C 乾燥後稱重，(不含水的沉澱物為 Mn_xO_y 之二元化合物，質量(m_{prec}) 為 28.6 mg)。將此沉澱物完全溶解在含過量碘化鉀的硫酸溶液中。所生成的碘用 0.1000M (c_S) 的硫代硫酸鈉溶液滴定定量。到達終點時，使用 2.50 mL (V_{S2}) 的硫代硫酸鈉溶液。

a) 判斷 x 和 y。寫出沉澱反應。

計算或推導過程：

沉澱反應

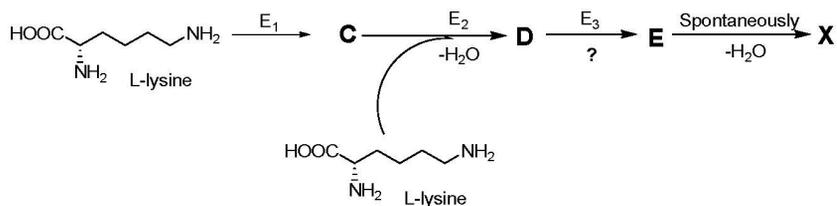
b) 計算樣品中的錫的含量(用 mg 為單位)

計算過程：

問題 八、古菌的獨特生命

Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9		Total
									a	b	
Marks	2	7	3	8	4	4	5	4	3	5	45

下列反應式表示古菌中 **X** 的生合成($E_1 - E_3$ 為酵素)：



在第一步反應中，lysine 先轉變成另一結構異構物 **C** (也是一種 α -amino acid)；化合物 **D** 含有一個胜肽鍵；化合物 **E** 含有一個甲醛基[formyl group, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$]。上列反應式裡所有的反應係數都是 1。

- 寫下 **C**、**D** 和 **E** 的分子式(包括計算過程)。另外，從下列反應類型中勾選出 E_3 是催化哪一種反應類型。

計算過程：

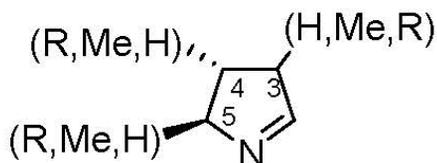
C 的分子式：

D 的分子式：

E 的分子式：

- 氧化去氨反應 Oxidative deamination;
 去羧酸基反應 Decarboxylation;
 分子間去氨反應 Intermolecular deamination;
 羥基化反應 Hydroxylation;
 胜肽鍵水解反應 Peptide bond hydrolysis.

X 分子含有下列的環狀部分：



R 是一個大的取代基(分子量大於 100 g/mol)，第四和第五碳原子是掌性中心，但第三個碳原子不是掌性中心，五圓環上的每一個碳原子都至少連接一個氫原子，且每個取代基(H, Me, and R) 只能出現一次。

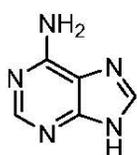
2. 寫出三個取代基 H, Me, and R 個別連接的位置。

推導過程：

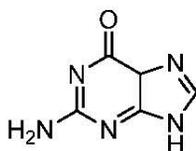
3. 畫出化合物 **C** 與 **X** 的分子結構，並且仔細標示所有的立體化學，其中將 **X** 的每個掌性中心都須標示 *R* 或 *S* (注意：從 **C** 反應至 **X** 的過程中，掌性中心都沒有受到影響)。

C	X
----------	----------

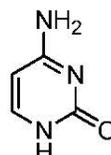
在古菌的蛋白質轉譯中，只有一個密碼子(codon)會轉譯出 **X** 胺基酸。此密碼子包含的含氮鹼基總共有兩個環外胺基和三個環外氧原子。RNA 中的四種鹼基結構如下圖：



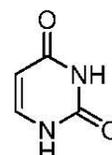
adenine



guanine



cytosine



uracil

4. 在底下空格內寫出這個(對應 **X** 胺基酸的)密碼子中，各種鹼基的數目。注意：每行只要勾選一個空格！

推導過程：					
含氮鹼基	在此密碼子中鹼基的數目				
	1 個	2 個	3 個	0 或 1 個	1 或 2 個
A					
C					
G					
U					

下列 mRNA 序列片段可以轉譯出一段古菌蛋白質胜肽鏈。此序列含有對應到 **X** 胺基酸的密碼子。



- 9a. 使用題目最後所附的遺傳密碼表，對此 mRNA 序列片段進行轉譯，請問此勝肽鏈含有幾個胺基酸單元？

胺基酸單元數=_____

- 9b. 依序由 N 端至 C 端將此 mRNA 序列片段轉譯出的胺基酸名稱填入方格中。(注意：此序列含有的 X 胺基酸不只一個。此外，下列方格數目會超過此胺基酸序列的單元數。如果某位置有多種可能的胺基酸，請填在同一個格子中，並以「/」分隔。如果轉譯停在某個位置，寫下「Stop」，右邊剩下的方格留白。)

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Name: _____ 學生代碼 (Student code): TPE- _____

Group	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Period 1	1 H 1.008																	2 He 4.0026
2	3 Li 6.94	4 Be 9.0122											5 B 10.81	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180
3	11 Na 22.990	12 Mg 24.305											13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.948
4	19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.887	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.38	31 Ga 69.723	32 Ge 72.63	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.798
5	37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.96	43 Tc [97.91]	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 127.00	53 I 126.90	54 Xe 131.29
6	55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	71 Lu 174.97	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 [209.98]	85 At [209.99]	86 Rn [222.02]
7	87 Fr [223.02]	88 Ra [226.03]	103 Lr [262.11]	104 Rf [265.12]	105 Db [268.13]	106 Sg [271.13]	107 Bh [270]	108 Hs [277.15]	109 Mt [277.15]	110 Ds [281.16]	111 Rg [280.16]	112 Cn [285.17]	113 Uut [284.18]	114 Fl [289.19]	115 Uup [288.19]	116 Lv [293]	117 Uus [294]	118 Uuo [294]
*Lanthanoids	57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm [144.91]	62 Sm 150.35	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.53	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05				
**Actinoids	89 Ac [227.03]	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np [237.05]	94 Pu [244.06]	95 Am [243.06]	96 Cm [247.07]	97 Bk [247.07]	98 Cf [251.08]	99 Es [252.08]	100 Fm [257.10]	101 Md [259.10]	102 No [259.10]				

(a) RNA 密碼子對應的二十種胺基酸

第二個鹼基

	U	C	A	G	
U	Phe	Ser	Tyr	Cys	U
	Phe	Ser	Tyr	Cys	C
	Leu	Ser	STOP	STOP	A
	Leu	Ser	STOP	Trp	G
C	Leu	Pro	His	Arg	U
	Leu	Pro	His	Arg	C
	Leu	Pro	Gln	Arg	A
	Leu	Pro	Gln	Arg	G
A	Ile	Thr	Asn	Ser	U
	Ile	Thr	Asn	Ser	C
	Ile	Thr	Lys	Arg	A
	Met(start)	Thr	Lys	Arg	G
G	Val	Ala	Asp	Gly	U
	Val	Ala	Asp	Gly	C
	Val	Ala	Glu	Gly	A
	Val	Ala	Glu	Gly	G

第三個鹼基

Amino-acid abbreviations:

- Ala = Alanine
- Arg = Arginine
- Asn = Asparagine
- Asp = Aspartic acid
- Cys = Cysteine
- Glu = Glutamic acid
- Gln = Glutamine
- Gly = Glycine
- His = Histidine
- Ile = Isoleucine
- Leu = Leucine
- Lys = Lysine
- Met = Methionine
- Phe = Phenylalanine
- Pro = Proline
- Ser = Serine
- Thr = Threonine
- Trp = Tryptophan
- Tyr = Tyrosine
- Val = Valine

(完)