

# 2013 年第四十五屆國際化學奧林匹亞競賽 --理論測驗試題(1)

第四十五屆國際化學奧林匹亞競賽代表

作答時間：5 小時

## 物理常數、單位與方程式

亞佛加厥常數	$N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	光速	$c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
理想氣體常數	$R = 8.3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	蒲朗克常數	$h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
重力加速度	$g = 9.81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$	法拉第常數	$F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
攝氏零度	273.15 K		
標準壓力	$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 750 \text{ mmHg}$		
大氣壓力	$1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$		

1 奈米 (nm) =  $10^{-9}$  m

1 Da = 1 原子質量單位

1 電子伏特 (eV) =  $1.6022 \cdot 10^{-19}$  J =  $96485 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$

波長為 $\lambda$ 的光子之能量	$E = hc / \lambda$
1 莫耳上述光子之能量：	$E_m = hcN_A / \lambda$
Gibbs 自由能：	$G = H - TS$
平衡常數和標準 Gibbs 自由能的關係：	$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)$
標準 Gibbs 自由能和標準電動勢的關係	$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$
Clapeyron 相變過程的方程式：	$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$
Clausius-Clapeyron 氣體相變過程方程式：	$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$
反應 Gibbs 能和濃度或壓力的關係：	$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{prod}}}{a_{\text{reag}}}$ 物質為溶液態時： $a = c / (1\text{mol/L})$ 物質為氣態時： $a = p / (1\text{bar})$

半徑為 R 的球體體積	$V = \frac{4}{3} \pi R^3$
半徑為 R 的球體表面積	$S = 4\pi R^2$
水壓	$p = \rho gh$

### 問題一、甲烷水合物(Clathrate)之槍 (8 分)

Question	1	2	3	4	5	6	Total
Marks	2	1	3	5	6	2	19

在海洋底部蘊藏著以甲烷水合物的形式存在的大量甲烷儲存。這些儲存可被開採做為能源或有機合成之原料。然而，科學家非常擔憂海洋溫度上升會造成甲烷水合物自發性分解的可能性。據信若有足夠量的甲烷釋放至大氣中時，海洋會因溫室效應而更快速地暖化，並進一步加速甲烷水合物的分解。由於所生成之甲烷-空氣混合物的爆炸及/或空氣組成的改變，所有之生物都將滅絕。這種世界末日之場景稱為甲烷水合物之槍。



當 1.00g 具有固定組成之甲烷水合物在 25°C 及 1 大氣壓 (101.3kPa) 分解，會釋放出 205mL 甲烷。

1. 決定甲烷水合物之化學式  $\text{CH}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  中之  $n$  值 ( $n$  不一定為整數)

計算過程：

答案：

真正的甲烷水合物之組成為非化學計量，但很接近  $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。一大氣壓時，甲烷水合物會在 -81°C 分解。但在高壓時(例如海洋底部)，其穩定存在的溫度會大為提高。甲烷水合物的分解會生成氣態甲烷及固態或液態的水(視溫度而定)。

2. 寫出 1 莫耳  $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  分解形成固態水(冰)  $\text{H}_2\text{O}_{(s)}$  之化學反應式。

計算過程：

答案：

上述反應之焓 (enthalpy) 為  $17.47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。假設焓不隨溫度和壓力而變，而甲烷水合物分解前後體積之改變，相當於

所釋出之甲烷氣體體積，且甲烷為理想氣體。

3. 當外界壓力為多少時，甲烷水合物會在  $-5^{\circ}\text{C}$  時分解為甲烷和冰？

計算過程：

答案：

4. 試問甲烷水合物在純水底下可以穩定存在的最小深度為何？

回答此題時，你必須先決定甲烷水合物和液態水共存之最低溫度。勾選()正確答案。

272.9K   273.15 K   273.4 K

計算過程：

答案：

2009 年 7 月深海潛水船«Mir-2»的工作人員在俄國也是全世界最大的淡水湖—

貝加爾湖(Baikal lake)的湖底發現大量的甲烷水合物儲存。在從深度 1400 公尺上升的過程中，甲烷水合物的樣品在深度 372 公尺處開始分解。

5. 計算在貝加爾湖深度 372 公尺處的溫度。冰的熔化焓為  $6.01 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

計算過程：

答案： $T=277.3 \text{ K}$

6 分

地球上甲烷水合物的總量不低於  $5\cdot 10^{11}$  公噸。

6. 當這麼大量的甲烷和空氣中的氧氣完全反應(燃燒)時，地球大氣的溫度將會升上多少度？甲烷的燃燒焓為  $889 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，地球上大氣的總熱容量(heat capacity)為  $4\cdot 10^{21} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

計算過程：

答案：

## 問題二、光合作用之拆解－Hill 反應(7 分)

Question	1	2	3			4		5	6	Total
			a	b	c	a	b			
Points	1	2	2	2	3.5	1	2	3	2.5	19

在研究光合作用的歷史中，有許多突破性的實驗大大地增加了我們對這個複雜

過程的認知。其中一個實驗是 1930 年代英國生化學家 Robert Hill 所進行。在本題

中，我們考慮了一些他的數據以及更多最近完成的實驗數據。

1. 植物照光時，二氧化碳被還原為醴（以  $\{CH_2O\}$  表示）且產生氧氣。寫出植物進行光合作用之全反應。

大部分的光合作用是在葉綠體中進行，葉綠體存在於植物的細胞中，內含葉綠素。

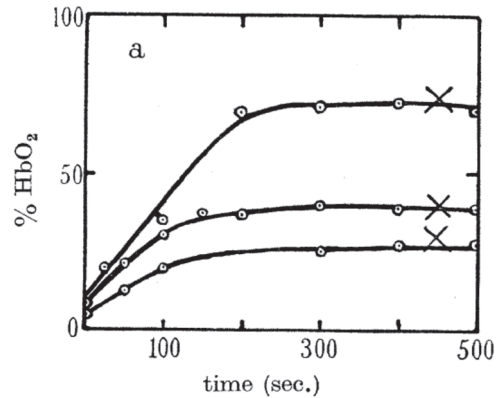
Hill 在蔗糖水溶液中研磨樹葉而分離出葉綠體。不在細胞中之葉綠體即使在照光及  $CO_2$  存在下也無法產生氧氣。然而，當在葉綠體懸浮液中添加草酸鐵酸鉀 ( $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ ) (含過量草酸鉀) 時，Hill 發現即使沒有  $CO_2$ ，照光後也能產生氧氣。

2. Hill 的實驗能夠決定光合作用中氧氣的來源。寫出在植物細胞中的光合作用以及沒有細胞之葉綠體的光合作用中(Hill 反應)的氧化劑及還原劑之化學式。

天然光合作用 (氧化劑) (還原劑)	Hill 反應 (氧化劑) (還原劑)
-----------------------	------------------------

Hill 利用肌肉之血紅素(Hill 以 Hb 表

示) 來測定釋出之氧氣量，因為所有生成的氧氣分子都會和 Hb 以 1:1 方式結合，生成  $HbO_2 \cdot Hb$  之初始濃度為  $0.6 \cdot 10^{-4} M$ 。不同濃度之草酸鐵離子(ferrioxalate)對應之動力學曲線顯示於下圖中(最上面的曲線之草酸鐵離子濃度為  $2.0 \cdot 10^{-4} M$ )。



Hill 發表之原始數據圖：縱軸( $\%HbO_2$ )為結合氧分子之血紅素( $HbO_2$ )所佔的比例(相對於 Hb 之初始量)。圖中"×"號表示反應終了。

3. a. 根據上圖估計反應終了時， $Fe / O_2$  之莫耳數比。不需考慮 Hb 中的鐵。
- b. 寫出Hill 反應方程式，假設其反應產率極高。
- c. 利用下表之標準電極電位，決定Hill 反應在  $T=298 K$ ，氧氣壓力  $1mmHg$ ， $pH=8$  及其他物種為標準狀態濃度時的Gibbs自由能。此反應在這些條件下是否為自發性反應？

Half-reaction	$E^\circ, V$
$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$	+1.23
$CO_2 + 4H^+ + 8e \rightarrow \{CH_2O\} + H_2O$	- 0.01
$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$	+0.77
$Fe^{3+} + 3e \rightarrow Fe^0$	- 0.04
$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} + e \rightarrow [Fe(C_2O_4)_3]^{4-}$	+0.05
$[Fe(C_2O_4)_3]^{4-} + 2e \rightarrow Fe + 3C_2O_4^{2-}$	- 0.59

a. 計算過程：

$$n(Fe)/n(O_2) =$$

b. 反應式：.

c. 計算過程：

$$\Delta G =$$

此反應為

Spontaneous (自發性)

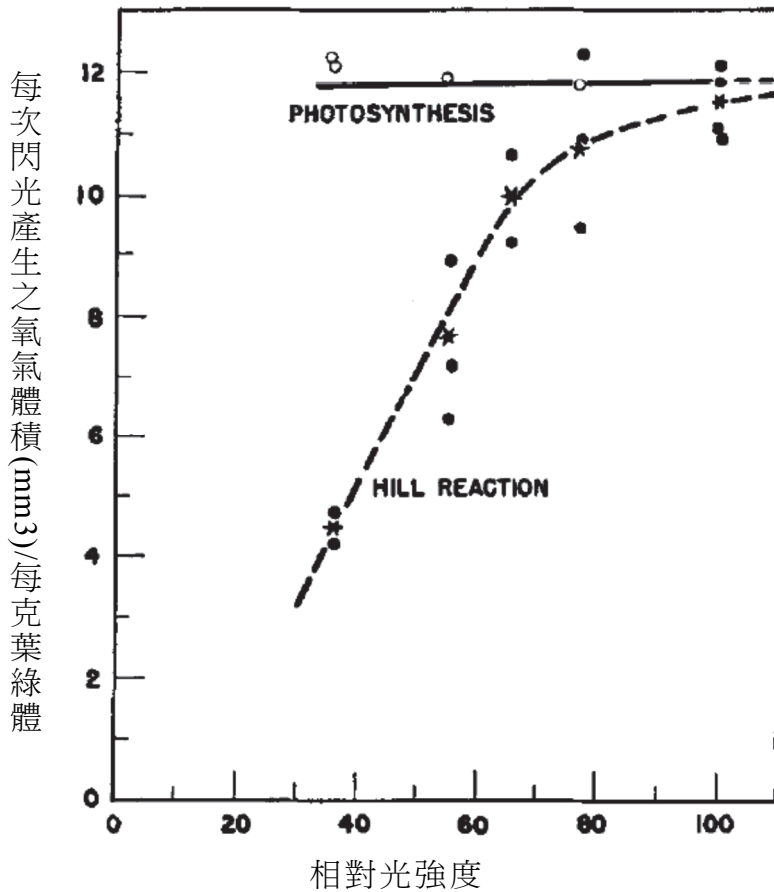


Not spontaneous (非自發性)



現在「Hill 反應」的名稱是指使用二氧化碳以外的任何氧化劑，在植物細胞或分離之葉綠體催化下所進行之水分子的光化學氧化反應。

在 1952 年的另一個實驗中，以酸性溶液之醌(quinone)作為氧化劑，照光激發綠藻 (*Chlorella algae*) 葉綠體以啟動 Hill 反應。實驗數據如下圖所示。每克葉綠素，每一次閃光所產生氧氣體積(以  $mm^3$  表示，溫度為  $10^\circ C$ ，壓力為  $740 mmHg$ )對光的強度作圖(針對天然光合作用及分離之葉綠體各自作圖)。結果顯示，天然光合作用和 Hill 反應所產生之氧氣的最大產量相同。



摘錄自期刊之原始數據圖：比較天然光合作用，及使用分離之葉綠體進行 Hill 反應在不同光強度下，每克葉綠體產生的氧氣體積

4. a. 判斷光化學 Hill 反應在低及高的光強度照射之兩種情況下，對光強度之反應級數 (reaction order)。分別在下列三個選項中勾選一項。

反應級數：

Low intensity(低強度光)

0  1  2

High intensity(高強度光)

0  1  2

- b. Hill 反應達飽和極限時，欲生成每一個氧分子需有多少個葉綠素分子參與？(葉綠素的分子量約為 900 Da)

計算過程：

$$n(\text{Chl}) / n(\text{O}_2) =$$

照光氧化還原反應之量子需求量 (quantum requirement) 定義為由還原劑轉移一個電子至氧化劑所需之光子的平均數目 (不一定為整數)。用入射光能量為 0.503mJ/s 之單色光 (波長為 672nm) 照射分離之葉綠體 2 小時，所產生之氧氣總體積為 47.6 mm<sup>3</sup> (條件與第 4 小題相同)。

### 5. 計算 Hill 反應之量子需求量。

計算過程：

量子需求量：

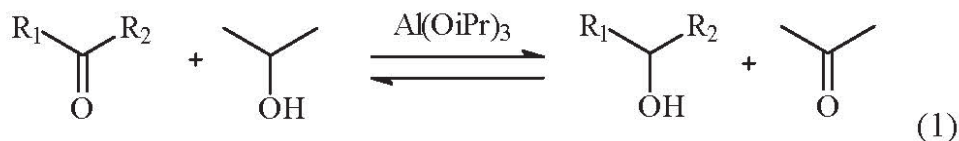
6. 試由上述反應(第 2-5 小題)做出結論。針對下面每一個敘述勾選 “Yes” 或 “No”。

	Yes	No
在天然光合作用中，水的氧化和 CO <sub>2</sub> 的還原是在不同的地方進行。		
在葉綠體中，O <sub>2</sub> 係來自 CO <sub>2</sub> 。		
在葉綠體中，水的氧化需照光。		
在葉綠體中，大部分的葉綠素都直接參與光化學反應生成 O <sub>2</sub> 。		
在分離的葉綠體中，每吸收一個光子，就會造成一個電子的轉移。		

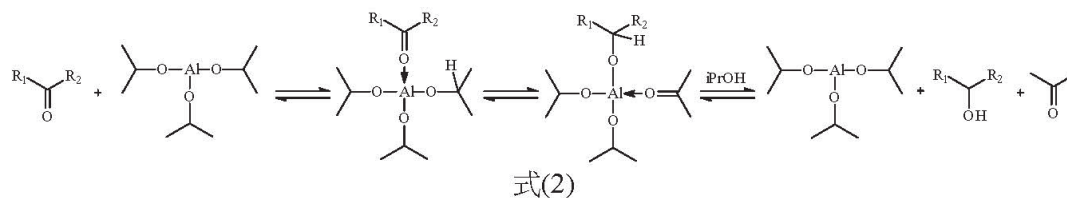
### 問題三、Meerwein-Schmidt-Ponndorf-Verley 反應

Question	1		2	3	4	Total
	a	b				
Marks	7	3	8.5	6	8	32.5

Meerwein-Schmidt-Ponndorf-Verley (MSPV) 反應可將酮類或醛類還原成醇。這個反應是以鋁或其他金屬的烷氧化物作為催化劑，以低分子量的醇(如異丙醇)還原酮的碳氧雙鍵，如式(1)。



MSPV 反應機制包含幾個步驟。首先酮類的羰基會與鋁烷氧化物錯合，然後所形成的錯合物進行分子內氫負離子(hydride) 轉移反應，接著鋁金屬烷氧化物(aluminum alkoxide) 和異丙醇進行烷氧基交換反應，如式(2)所示 (簡潔起見，最後一步的烷氧基交換是以一個步驟表示)。



MSPV 反應為可逆反應，為了使反應平衡偏向產物，要添加過量的還原劑。某些情況下(例如還原芳香醛或酮類)，平衡常數非常大，可忽略逆反應。

下表列出一些室溫下為液態的化合物之標準熵( $S^{\circ}_{298}$ )和標準生成焓( $\Delta_f H^{\circ}_{298}$ )，以及 1bar 下的沸點( $t_{\text{vap}}$ )。

化合物	$\Delta_f H^{\circ}_{298}$ , kJ/mol	$S^{\circ}_{298}$ , J/(mol·K)	$t_{\text{vap}}$ , °C
丙酮	-248.4	200.4	56
異丙醇	-318.1	180.6	82
環己酮	-271.2	229.0	156
環己醇	-348.2	203.4	161

- 1a. 在  $T = 298\text{K}$  下，若要使產率達到 99% 以上，起始物異丙醇和環己酮的最小質量比為何？假設 a) 反應結束時達到平衡。b) 反應一開始時沒有任何產物存在。

計算或推導過程：

答案：

$$m(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}) : m(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}) =$$

- 1b. 列哪個(或哪些)做法可提高環己醇的產率？

注意：選錯會倒扣。

提高溫度至 50°C 並進行回流。	
提高溫度至 60°C，使丙酮揮發。	
在反應混合物中添加乙醇	
在反應混合物中添加乙醛	

2. 通常 MSPV 反應的速率決定步驟是氫負離子的轉移反應，或者是氫負離子轉移後進行的鋁金屬烷氧化物之醇解反應。根據式(2)提出的反應機制，分別推導這兩種情況得出的反應速率式(以酮類、異丙醇、催化劑的濃度表示)，並決定此兩種情況之反應速率式對於各反應物和催化劑來說各是幾級反應

此處假設所有先於速率決定步驟的每一步都是快速的可逆反應(需要的話可假設平衡)。推導時使用以下代號：酮類=A，異丙醇=B、催化劑=C。你可任意決定中間產物的代號。



速率決定步驟是氫負離子轉移反應的情況

推導過程：

反應速率定律式

$r =$

答案：

對酮類(carbonyl compound)之反應級數=\_\_\_\_\_

對異丙醇(isopropanol)之反應級數=\_\_\_\_\_

對催化劑(catalyst)之反應級數=\_\_\_\_\_

速率決定步驟是鋁金屬烷氧化物和異丙醇進行烷氧基交換的情況

推導過程：

反應速率定律式

$r =$

答案：

對酮類(carbonyl compound)之反應級數=\_\_\_\_\_

對異丙醇(isopropanol)之反應級數=\_\_\_\_\_

對催化劑(catalyst)之反應級數=\_\_\_\_\_

速率決定步驟是鋁金屬烷氧化物和異丙醇進行烷氧基交換的情況

推導過程：

反應速率定律式

$r =$

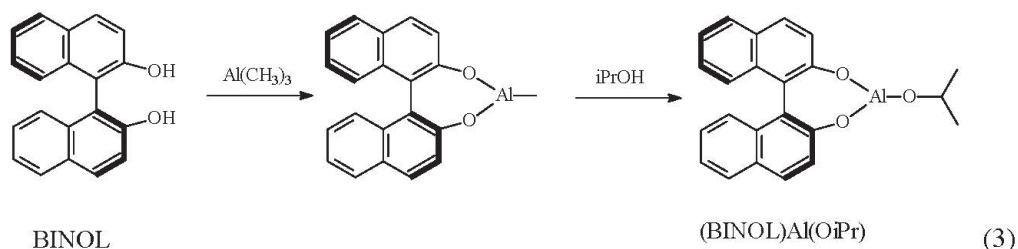
答案：

對酮類(carbonyl compound)之反應級數= \_\_\_\_\_

對異丙醇(isopropanol)之反應級數= \_\_\_\_\_

對催化劑(catalyst)之反應級數= \_\_\_\_\_

MSPV 反應若使用有掌性的催化劑，就可得到掌性的醇類。例如，Campbell 研究群曾使用有掌性的 BINOL(2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthyl)、三甲基鋁，以及異丙醇混合形成的(BINOL)Al(OiPr)化合物作為掌性催化劑，如式(3)：

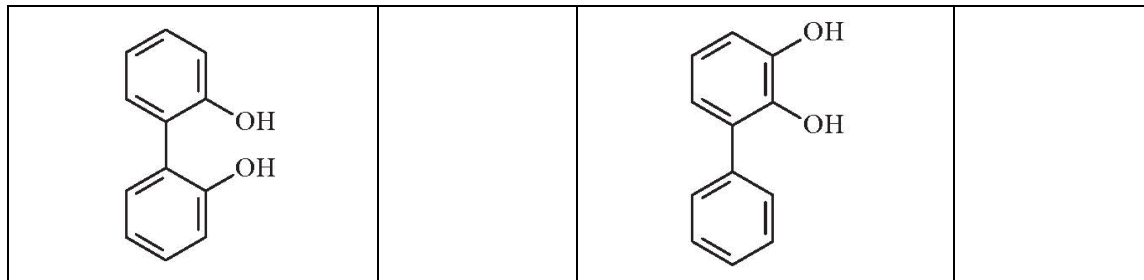


BINOL 會有掌性，是因為兩個萘環之間的碳-碳單鍵旋轉時有立體阻礙。BINOL 在室溫下可維持穩定的掌性，但在高溫下會因碳-碳單鍵旋轉而消旋。

3. 在室溫下，下列哪些酚類會形成穩定的鏡像異構物，可用來合成上述這種掌性催化劑？在對的選項打勾。

注意：選錯有倒扣。

化合物	可使用	化合物	可使用
	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>



4. 鏡像異構物過量值(Enantiomeric excess, ee)可用來定量掌性化合物的鏡像純度。ee 的定義為混合的鏡像異構物中，R 型和 S 型之濃度差除以濃度和，如下式：

$$ee = \frac{[R]-[S]}{[R]+[S]}$$

純 R 型的 ee 值=1，外消旋混合物(racemic mixture)的 ee 值為 0。

當使用純的鏡像異構物(BINOL)Al(OiPr)作為催化劑還原  $\alpha$ -溴化苯乙酮( $\alpha$ -bromoacetophenone,  $C_6H_5COCH_2Br$ )時，產物的 ee=81%。若使用 ee=50%的催化劑，則產物的 ee 為何？注意：計算時須寫出推導過程。

Derivation:

推導過程：

答案：

ee=

(待續)