2004 第 36 屆國際化學奧林匹亞競賽試題 參考題解與評分標準（續）

方泰山　邱愛菁
國立臺灣師範大學　化學系

理論部份：

理論題 1：熱力學

1.1　化學方程式：〈2 分〉

a) 甲烷：

$$CH_4 + 2\ O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\ H_2O$$

b) 乙烷：

$$2\ C_2H_6 + 7\ O_2 \longrightarrow 4\ CO_2 + 6\ H_2O$$

方程式的熱力學數據：〈4 分〉

$$\Delta H^0 = [2 \cdot (-241.8) - 393.5 - (-74.6)]\ \text{kJ mol}^{-1} = -802.5\ \text{kJ mol}^{-1}$$
$$\Delta S^0 = [2 \cdot (188.8) + 213.8 - 186.3 - 2 \cdot 205.2]\ \text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1} = -5.3\ \text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$
$$\Delta G^0 = -802.5\ \text{kJ mol}^{-1} - 298.15\ \text{K} \cdot (-5.3\ \text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}) = -800.9\ \text{kJ mol}^{-1}$$

甲烷

$\boldsymbol{\Delta H^0}$ = -802.5 kJ mol^{-1}　　$\boldsymbol{\Delta S^0}$ = -5.3 J mol^{-1} K^{-1}　　$\boldsymbol{\Delta G^0}$ = -800.9 kJ mol^{-1}

$$\Delta H^0 = [6 \cdot (-241.8) - 4 \cdot 393.5 - 2 \cdot (-84.0)]\ \text{kJ mol}^{-1} = -2856.8\ \text{kJ mol}^{-1}$$
$$\Delta S^0 = [6 \cdot 188.8 + 4 \cdot 213.8 - 2 \cdot 229.2 - 7 \cdot 205.2]\ \text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1} = +93.2\ \text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$
$$\Delta G^0 = -2856.8\ \text{kJ mol}^{-1} - 298.15\ \text{K} \cdot (93.2\ \text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}) = -2884.6\ \text{kJ mol}^{-1}$$

乙烷

$\boldsymbol{\Delta H^0}$ = -2856.8 kJ mol^{-1}　　$\boldsymbol{\Delta S^0}$ = +93.2 J mol^{-1} K^{-1}　　$\boldsymbol{\Delta G^0}$ = -2884.6 kJ mol^{-1}

1.2a)　1 立方公尺天然氣中甲烷與乙烷的莫耳數：〈7 分〉

〈概念 2 分〉

$$m = \rho \cdot V = 0.740\ \text{g L}^{-1} \cdot 1000\ \text{L} = 740\ \text{g}$$
〈1 分〉

$$M_{av} = \sum_i x(i)M(i) = 0.0024 \cdot 44.01\ \text{g mol}^{-1} + 0.0134 \cdot 28.02\ \text{g mol}^{-1} + 0.9732 \cdot 16.05\ \text{g mol}^{-1} + 0.011 \cdot 30.08\ \text{g mol}^{-1}$$

$= 16.43\ \mathrm{g\ mol^{-1}}$ 〈2 分〉

$n_{tot} = m\ (M_{av})^{-1} = 740\ \mathrm{g} \cdot (16.43\ \mathrm{g/mol})^{-1} = 45.04\ \mathrm{mol}$ 〈1 分〉

$n(i) = x(i) \cdot n_{tot}$　$\boldsymbol{n}(\mathbf{CH_4}) = x(CH_4) \cdot n_{tot} = 0.9732 \cdot 45.04\ \mathrm{mol} = 43.83\ \mathrm{mol}$

$\boldsymbol{n}(\mathbf{C_2H_6}) = x(C_2H_6) \cdot n_{tot} = 0.0110 \cdot 45.04\ \mathrm{mol} = 0.495\ \mathrm{mol}$ 〈1 分〉

1.2b)　燃燒能的相對偏差：〈2 分〉

$$E_{comb.}(H_2O(g)) = \sum_i n(i)\Delta_c H°(i) = 43.83\ \mathrm{mol} \cdot (-802.5\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}) + 0.495\ \mathrm{mol} \cdot 0.5 \cdot (-2856.8\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}})$$

$$= -35881\ \mathrm{kJ}$$

$\boldsymbol{E}_{\mathbf{comb.}}\ \mathbf{(H_2O(g))} = -35881\ \mathrm{kJ}$ 〈1 分〉

PUC 的相對偏差

$$E_{PUC}(H_2O(g)) = 9.981\ \mathrm{kWh\ m^{-3}} \cdot 1\ \mathrm{m^3} \cdot 3600\ \mathrm{kJ\ (kWh)^{-1}} = 35932\ \mathrm{kJ}$$

$$\text{deviation: } \Delta E = (E_{comb.}(H_2O(g)) - E_{PUC}(H_2O(g)) \cdot 100\% \cdot [E_{comb.}(H_2O(g))]^{-1}$$
$$= (35881\ \mathrm{kJ} - 35932\ \mathrm{kJ}) \cdot 100\% \cdot (35881\ \mathrm{kJ})^{-1} = -0.14\%$$

相對偏差 $= -0.14\%$ 〈1 分〉

1.3　水加熱所須能量：〈4 分〉

水的體積：$V_{water} = 22.5\ \mathrm{m^3}$ 〈0.5 分〉

$$n_{water} = V_{water}\ \rho_{water}\ (M_{water})^{-1} = 22.5\ \mathrm{m^3} \cdot 10^6\ \mathrm{g\ m^{-3}} \cdot (18.02\ \mathrm{g\ mol^{-1}})^{-1}$$
$$= 1.249 \cdot 10^6\ \mathrm{mol}$$ 〈0.5 分〉

$E_{water} = n_{water} \cdot C_p \cdot \Delta T = 1.249 \cdot 10^6\ \mathrm{mol} \cdot 75.30\ \mathrm{JK^{-1}\ mol^{-1}} \cdot 14\ \mathrm{K} = 1316\ \mathrm{MJ}$ 〈0.5 分〉

$\boldsymbol{E}_{\mathbf{water}} = 1316\ \mathbf{MJ}$ 〈1.5 分〉

空氣加熱所須能量：

房子的體積：

$$V_{air} = 15\ \mathrm{m} \cdot 8\ \mathrm{m} \cdot 3\ \mathrm{m} + 0.5 \cdot 15\ \mathrm{m} \cdot 8\ \mathrm{m} \cdot 2\ \mathrm{m} = 480\ \mathrm{m^3}$$ 〈1 分〉

$$n_{air} = pV \cdot (RT)^{-1} = 1.013 \cdot 10^5\ \mathrm{Pa} \cdot 480\ \mathrm{m^3} \cdot (8.314\ \mathrm{J\ (K\ mol)^{-1}} \cdot 283.15\ \mathrm{K})^{-1}$$
$$= 2.065 \cdot 10^4\ \mathrm{mol}$$ 〈0.5 分〉

$C_p(\text{air}) = 0.21 \cdot 29.4\ \text{J (K mol)}^{-1} + 0.79 \cdot 29.1\ \text{J (K mol)}^{-1} = 29.16\ \text{J (K mol)}^{-1}$ 〈0.5 分〉

$E_{\text{air}} = n_{\text{air}} \cdot C_p(\text{air}) \cdot \Delta T = 2.065 \cdot 10^4\ \text{mol} \cdot 29.17\ \text{J (K mol)}^{-1} \cdot 20\ \text{K} = 12.05\ \text{MJ}$ 〈0.5 分〉

$E_{\text{air}} = 12.05\ \text{MJ}$ 〈2.5 分〉

1.4 維持室溫所須能量：〈2 分〉

房屋表面積：

$A_{\text{house}} = 3\ \text{m} \cdot 46\ \text{m} + 8\ \text{m} \cdot 2\ \text{m} + ((2\ \text{m})^2 + (4\ \text{m})^2)^{1/2} \cdot 2 \cdot 15\ \text{m} = 288.16\ \text{m}^2$ 〈1 分〉

熱導電度：

$$\lambda_{\text{wall}} = 1\ \text{J (s K m)}^{-1}$$

隨溫度升降的熱流量〈牆厚 d = 0.2 m〉

$J = E_{\text{loss}}\,(A \cdot \Delta t)^{-1} = \lambda_{\text{wall}} \cdot \Delta T \cdot d^{-1}$

$E_{\text{loss}} = 288.16\ \text{m}^2 \cdot (12 \cdot 60 \cdot 60\ \text{s}) \cdot 1\ \text{J (s K m)}^{-1} \cdot 25\ \text{K} \cdot (0.2\ \text{m})^{-1} = 1556\ \text{MJ}$ 〈1 分〉

$E_{\text{loss}} = 1556$ MJ

1.5 總能量與費用：〈3 分〉

總能量：

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{water}} + E_{\text{air}} + E_{\text{loss}} = 1316\ \text{MJ} + 12\ \text{MJ} + 1556\ \text{MJ} = 2884\ \text{MJ}$$ 〈0.5 分〉

2884 MJ 相當於

$$2.884 \cdot 10^6\ \text{kJ} \cdot (3600\ \text{s h}^{-1} \cdot 9.981\ \text{kJ s}^{-1}\ \text{m}^{-3} \cdot 0.9)^{-1} = 89.18\ \text{m}^3$$

氣體體積 $V = 89.18\ \text{m}^3$ 〈1 分〉

2884 MJ 相當於費用：

$0.40\ €\text{m}^{-3} \cdot 89.18\ \text{m}^3 \quad = \quad 35.67\ €$

設備租金：

150.00 €

熱氣總費用

= 185.67 € (0.5)

2884 MJ 相當於費用：

$$2.884 \cdot 10^6\ \text{kJ} \cdot 0.137\ € \cdot (3600\ \text{s h}^{-1} \cdot 1\ \text{kJ s}^{-1}\ \text{h})^{-1} = 109.75\ €$$

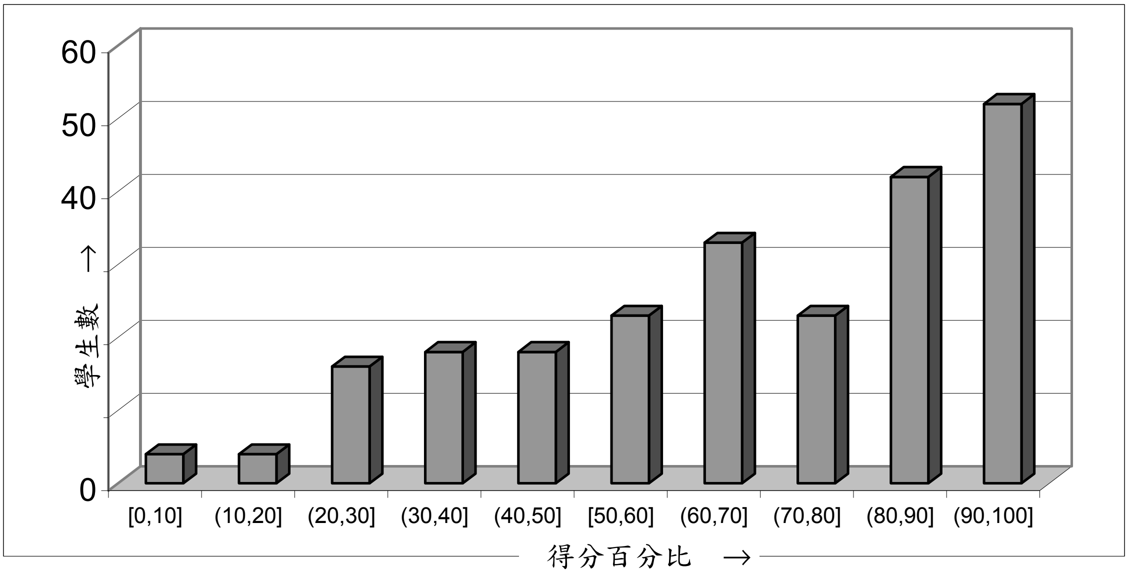
設備租金：

100.00 €

熱氣總費用

= 209.75 €　　　　　　　　　　　　　　(1)

本大題總藍分：24 (100%)，平均得分：16.1 (67.1%)，成績分佈圖：



理論題 2：催化劑表面之動力學

2.1　反應式：〈3 分〉

$$2\,CO + O_2 \longrightarrow 2\,CO_2$$
$$2\,NO + 2\,CO \longrightarrow N_2 + 2\,CO_2$$
$$2\,C_8H_{18} + 25\,O_2 \longrightarrow 16\,CO_2 + 18\,H_2O$$

2.2　有關　探頭的問題：〈3 分〉

	正確	錯誤	無法判定
若 λ 值在 λ 變化範圍內,於三元催化轉化器中(three-way catalytic converter)，一氧化碳與碳氫化合物能被氧化	■	☐	☐
λ > 1，於三元催化轉化器中，一氧化碳與碳氫化合物能被氧化	■	☐	☐
< 0.975，氮氧化物 (nitrogen oxides) 不易被還原	☐	■	☐

2.3a) 表面佔據率：〈1 分〉

$$\theta = \frac{0.85kPa^{-1} \cdot 0.65kPa}{1 + 0.85 \cdot 0.65}$$

$$\theta = 0.356 \text{ or } 35.6\ \%$$

2.3b) 15%表面佔據率之壓力：〈2 分〉

$$\theta = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p} \Leftrightarrow K \cdot p = \theta + \theta \cdot K \cdot p \Leftrightarrow p \cdot (K - \theta \cdot K) = \theta \Leftrightarrow p = \frac{\theta}{K - \theta \cdot K}$$

〈1 分〉

$\theta = 0.15$

p = 0.21 kPa 〈1 分〉

2.3c) 分解反應級數(orders of decomposition)：〈3 分〉

低氣體壓力下之分解反應級數 1 〈1.5 分〉

高氣體壓力下之分解反應級數 0 〈1.5 分〉

提示：

$$r = k \cdot \theta = k \cdot \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p}, \quad p \text{ low} \Rightarrow p \ll \frac{1}{K} \Rightarrow r = k \cdot K \cdot p \quad \text{reaction order 1.}$$

$$p \text{ high} \Rightarrow p \gg \frac{1}{K} \Rightarrow r = k \quad \text{reaction order 0.}$$

2.3d) 氣體體積 $V_{a,max}$ 與產物 K・$V_{a,max}$：〈4 分〉

$$\frac{1}{\theta} = \frac{1}{K \cdot p} + 1 = \frac{V_{a,max}}{V_a} \Rightarrow \frac{1}{K \cdot V_{a,max}} + \frac{p}{V_{a,max}} = \frac{p}{V_a} \qquad (2)$$

斜率(slope)：

$$\frac{1}{V_{a,max}} = 1.9\ cm^{-3} \Rightarrow \mathbf{V_{a,max}} = 0.53\ \text{cm}^3 \qquad (1)$$

截距(intercept)：

$$\frac{1}{K \cdot V_{a,max}} = 6 \cdot 10^2\ \text{Pa cm}^{-3} \Rightarrow \mathbf{K \cdot V_{a,max}} = 1.7 \cdot 10^{-3}\ \text{Pa}^{-1}\ \text{cm}^3 \qquad (1)$$

2.4　反應速率方程式：〈7 分〉

由題目能直接導出

$$r = k_2 \cdot \theta_{CO_2} \qquad (2)$$

The law of mass action 對反應機制的第一步驟

$$\theta_{CO_2} = \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot \theta_{co} \cdot \theta_{O_2}^{\frac{1}{2}}, \qquad (2) \qquad \Rightarrow \qquad r = k_2 \cdot \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot \theta_{co} \cdot \theta_{O_2}^{\frac{1}{2}}. \qquad (1)$$

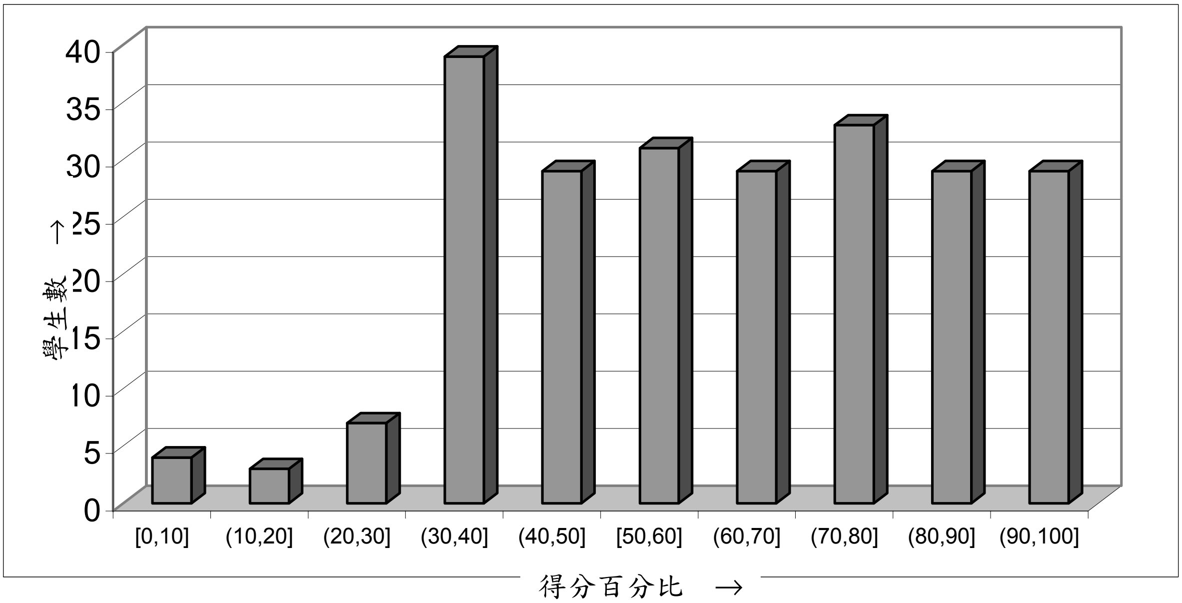
由 Langmuir 等溫線得：

$$\theta_{CO} = \frac{K_{CO} \cdot p_{CO}}{1 + K_{CO_2} \cdot p_{CO_2} + K_{CO} \cdot p_{CO} + K_{O_2} \cdot p_{O_2}} \text{ and}$$

$$\theta_{O_2} = \frac{K_{O_2} \cdot p_{O_2}}{1 + K_{CO_2} \cdot p_{CO_2} + K_{CO} \cdot p_{CO} + K_{O_2} \cdot p_{O_2}} \qquad (1.5)$$

$$\mathbf{r} = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{K_{CO} \cdot p_{CO} \cdot (K_{O_2} \cdot p_{O_2})^{\frac{1}{2}}}{(1 + K_{CO_2} \cdot p_{CO_2} + K_{CO} \cdot p_{CO} + K_{O_2} \cdot p_{O_2})^{\frac{3}{2}}}. \qquad (0.5)$$

本大題總藍分：23 (100%)，平均得分：14.0 (61.0%)，成績分佈圖：



理論題 3：單價鹼土金屬化合物

3.1　化學反應式：〈3 分〉

(a) $CaCl_2 + Ca \longrightarrow 2\,CaCl$

(b) $2\,CaCl_2 + H_2 \longrightarrow 2\,CaCl + 2\,HCl$

(c) $4\,CaCl_2 + C \longrightarrow 4\,CaCl + CCl_4$

3.2　〈2 分〉

銀色金屬顆粒：Ca

無色晶體：$CaCl_2$

提示：Ca 與 $CaCl_2$ 無法以傳統的固相方式反應出 CaCl。

3.3　實驗式(Empirical formula)：〈4 分〉

100 % –(m/m% Ca + m/m% Cl) = m/m% X

100 % –(52.36% + 46.32%) = 1.32% X　(1)

mol% of Ca　= 52.36 m/m% / M(Ca)

= 52.36 m/m% / 40.08 g mol^{-1}

= 1.31 mol%　(0.5)

mol% of Cl　= 46.32 m/m% / M (Cl)

= 46.32 m/m% / 35.45 g mol^{-1}

= 1.31 mol%　(0.5)

mol% of X　= 1.32 % X / M (H)

= 1.32 % X / 1.01 g mol^{-1}

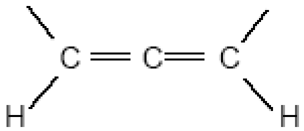
= 1.31 mol%　(1)

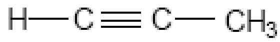
n(Ca) : n(Cl) : n(H) = 1 : 1 : 1

實驗式 CaClH

提示：$CaCl_2$ 與氫無法反應出 CaCl，代之反應出 CaClH。此化合物結構已由不適於分析如氫般之輕元素位置的 X 光結構分析確定。因此，許久以來存在之氫一直被忽略而將 CaClH 視爲 CaCl。

3.4a)　結構：〈2 分〉





3.4b)　產物實驗式：〈2 分〉

$Ca_3C_3Cl_2$

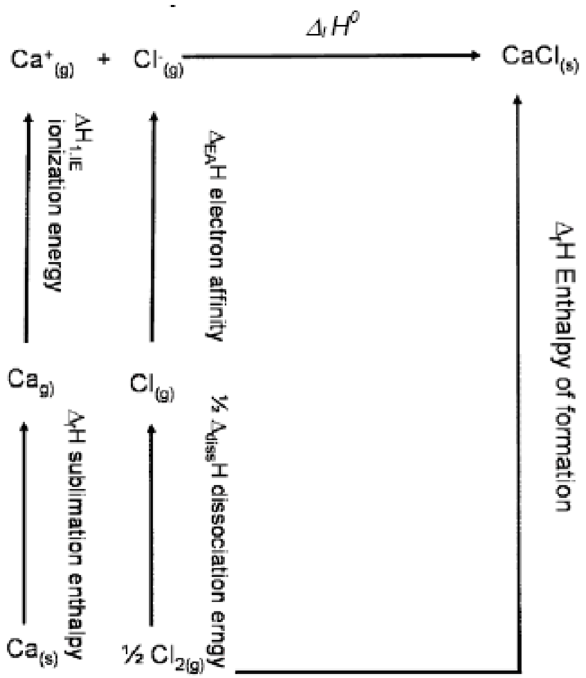
提示：若給予 n(Ca) : n(Cl) = 1.5 : 1〈或更適以= 3 : 2 來重寫 $CaCl_2 \cdot 2Ca^{2+} = Ca_3Cl_2^{4+}$〉與還原產物含有須兩 Ca^{2+} 中和電荷的 C_3^{4-} 陰離子的條件，則 $Ca_3C_3Cl_2$ 隨之而得。

3.5a)　CaCl 結構：〈1 分〉

$r(Ca^+)/r(Cl^-)$ = 120 pm/167 pm = 0.719

NaCl	CsCL	ZnS	BN	無法判定
☐	☐	☐	☐	☐

3.5b)　以 Born-Harber-cycle 計算出 $\triangle_f H^0$(CaCL)：〈5 分〉



總計 Born-Harber-cycle 的所有反應步驟

$\Delta_f H^0$ (CaCl) = $\Delta_{subl}H^0$(Ca) + $\Delta_{1,IE}H$(Ca) + ½ $\Delta_{diss}H(Cl_2)$ + $\Delta_{EA}H$(Cl) + $\Delta_L H$(CaCl)

= (159.3 (1) + 589.7 (0.5) + 120 (1) - 349.0 (0.5) - 751.9 (1)) kJ mol^{-1}

$\Delta_f H^0$(CaCl) = -231.9 kJmol^{-1} (1)

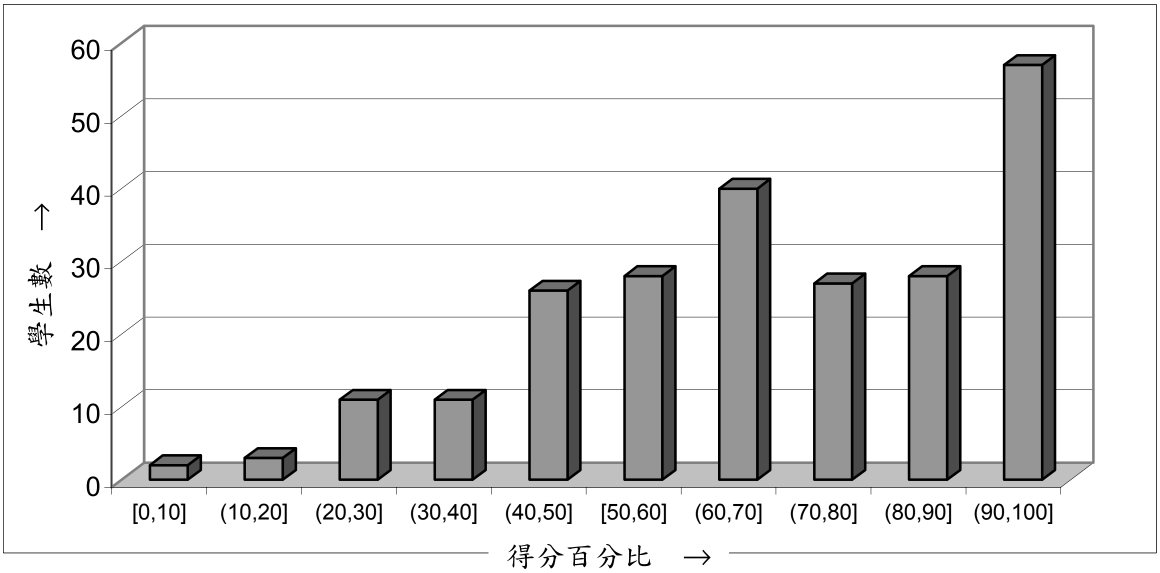
3.6　從穩定至自身氧化還原反應(disproportionation)：　〈2 分〉

$$2\ CaCl \longrightarrow CaCl_2 + Ca$$

$$\Delta H = \Delta_f H^0(CaCl_2) - 2\ \Delta_f H^0(CaCl) = -796.0\ kJ\ mol^{-1} + 463.8\ kJ\ mol^{-1} = -332.2\ kJ\ mol^{-1} \quad (1)$$

自身氧化還原反應	是	否	無法判定，須更多資料	
	☐	☐	☐	(1)

本大題總藍分：21 (100%)，平均得分：14.4 (68.6%)，成績分佈圖：



理論題 4：原子量

4.1　X 的原子量、元素符號、結構 〈7 分〉

1)　$X + 2\ H_2 \longrightarrow XH_4$　(1)

2)　$2\ X + 3\ H_2 \longrightarrow X_2H_6$　(1)

I)　$5.0\ g = [n_1(X) + n_2(X)] \cdot M(X)$

II)　$5.628\ g = n_1(XH_4) \cdot [M(X) + 4 \cdot 1.01\ g\ mol^{-1}] + n_2(X_2H_6) \cdot [2M(X) + 6 \cdot 1.01\ g\ mol^{-1}]$

III)　$n_1(XH_4) = 2n_2(X_2H_6)$　(2)

III,I) → I')　$2n_1(X) \cdot M(X) = 5.0\ g$

III,II) → II')　$n_1(X) \cdot [2M(X) + 7.07\ g\ mol^{-1}] = 5.628\ g$

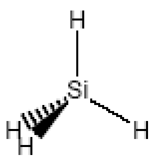
I',II') → VI)　$(5.0\ \mathrm{g}) \cdot [2M(\mathrm{X})]^{-1} = (5.628\ \mathrm{g}) \cdot [2M(\mathrm{X}) + 7.07\ \mathrm{g\ mol^{-1}}]^{-1}$　(1)

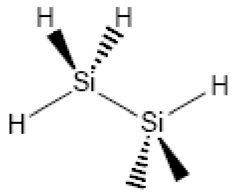
$M(\mathrm{X}) = 3.535\ \mathrm{g\ mol^{-1}} \cdot (5.628\ \mathrm{g})^{-1} \cdot [(5.0\ \mathrm{g})^{-1} - (5.628\ \mathrm{g})^{-1}]^{-1}$

$M(\mathrm{X}) = 28.14\ \mathrm{g\ mol^{-1}}$

X 的原子量　M(X) = 28.14 g mol^{-1}　　X 元素符號：Si
(1)

兩產物的立體結構：





(1)

4.2　Y 的原子量與礦石的實驗式 (empirical formula of Argyrodite) 〈9 分〉

$$Ag_aY_bS_{0.5\cdot a+2\cdot b} + b\,H_2 \longrightarrow 0.5a\,Ag_2S + b\,YS + b\,H_2S$$

I) 10 g $= n(Ag_aY_bS_{0.5\cdot a+2\cdot b}) \cdot [a\cdot 107.87\ \mathrm{g\ mol^{-1}} + b\cdot M(\mathrm{Y}) + (0.5\cdot a + 2\cdot b)\cdot 32.07\ \mathrm{g\ mol^{-1}}]$　(3)

II)　$n(H_2) = \dfrac{p \cdot V(H_2)}{RT}$　　$n(H_2) = \dfrac{100kPa \cdot 0.295 \cdot 10^{-3} m^3}{8.314 JK^{-1} mol^{-1} \cdot 400K}$

$n(H_2) = 8.871 \cdot 10^{-3}$ mol　　$n(Ag_aY_bS_{0.5\cdot a+2\cdot b}) = b^{-1} \cdot 8.871 \cdot 10^{-3}$ mol　(1)

III)　$11.88 = \dfrac{a \cdot 107.87 gmol^{-1}}{b \cdot M(Y)}$　　$a\cdot 107.87\ \mathrm{gmol^{-1}} = 11.88\cdot b\cdot M(\mathrm{Y})$　(1)

II,I) →II')　$b\cdot 10\ \mathrm{g}\cdot(8.871\cdot 10^{-3}\ \mathrm{mol})^{-1} = a\cdot 107.87\ \mathrm{g\ mol^{-1}} + b\cdot M(\mathrm{Y}) + (0.5\cdot a + 2b)\cdot 32.07\ \mathrm{g\ mol^{-1}}$

$b\cdot 1127\ \mathrm{g\ mol^{-1}} = a\cdot 107.87\ \mathrm{g\ mol^{-1}} + b\cdot M(\mathrm{Y}) + (0.5\cdot a + 2b)\cdot 32.07\ \mathrm{g\ mol^{-1}}$

III,II')→IV)　$b\cdot 1127\ \mathrm{g\ mol^{-1}} = 11.88\cdot b\cdot M(\mathrm{Y}) + b\cdot M(\mathrm{Y}) + (0.5\cdot a + 2b)\cdot 32.07\ \mathrm{g\ mol^{-1}}$

$b\cdot 1127\ \mathrm{g\ mol^{-1}} = 11.88\cdot b\cdot M(\mathrm{Y}) + b\cdot M(\mathrm{Y}) + (0.5\cdot \dfrac{11.88 \cdot b \cdot M(Y)}{107.87 gmol^{-1}} + 2b)\cdot 32.07\ \mathrm{g\ mol^{-1}}$

$M(\mathrm{Y}) = 72.57\ \mathrm{g\ mol^{-1}}$　(2)

Y 的原子量　M(Y) = 72.57 g mol^{-1}　(1)

$M(\mathrm{Y}) = 72.57\ \mathrm{g\ mol^{-1}} \rightarrow$ III　　a:b = 8:1　(1)

Y 元素符號：Ge　　礦石的實驗式：Ag_8GeS_6

4.3 C-H 鍵的力常數 〈1 分〉

$$k(\text{C-H}) = [2\pi \cdot c \cdot \tilde{\nu}\,(\text{C-H})]^2 \cdot \frac{1}{N_A} \cdot \frac{3M(C)\cdot M(H)}{3M(C)+4M(H)}$$

$$= [2\pi \cdot 3 \cdot 10^{10}\ \text{cm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 3030\ \text{cm}^{-1}]^2 \cdot \frac{1}{6.022 \cdot 10^{23}\,mol^{-1}} \cdot \frac{3 \cdot 12.01 \cdot 1.01}{3 \cdot 12.01 + 4 \cdot 1.01}\,gmol^{-1}$$

$$\boldsymbol{k}(\textbf{C-H}) = 491.94\ \text{N m}^{-1}$$

Z-H 鍵的力常數 〈1 分〉

$$k(\text{Z-H}) = k(\text{C-H}) \cdot \frac{\Delta_b H(Z-H)}{\Delta_b H(C-H)}$$

$$= 491.94\ \text{N m}^{-1} \cdot 450.2\ \text{kJ mol}^{-1} \cdot [438.4\ \text{kJ mol}^{-1}]^{-1}$$

$$\boldsymbol{k}(\textbf{Z-H}) = 505.18\ \text{N m}^{-1}$$

Z 的原子量、元素符號 〈2 分〉

$$\frac{3M(Z)\cdot M(H)}{3M(Z)+4M(H)} = \frac{k(Z-H)\cdot N_A}{[2\pi \cdot c \cdot \tilde{\nu}(Z-H)]^2}$$

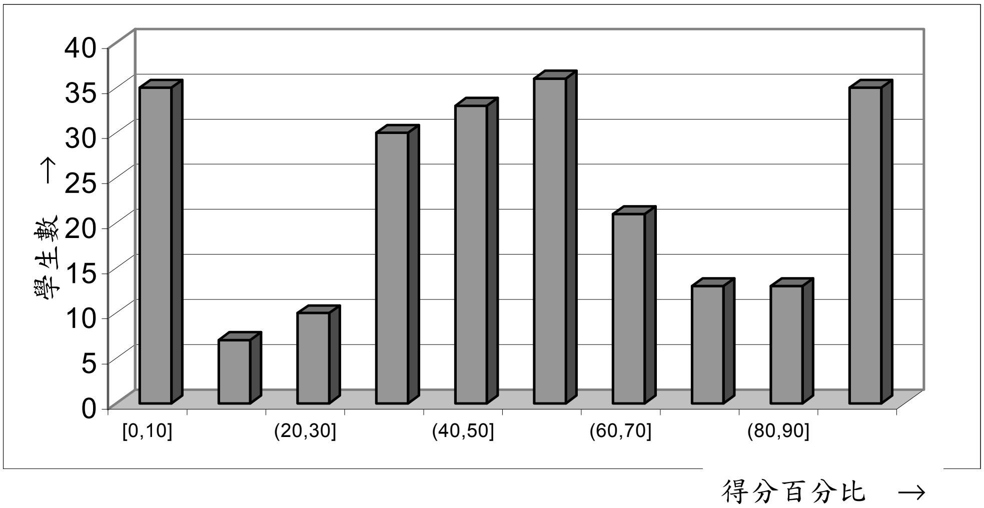
$$\text{M(Z)} = \frac{4}{3} \cdot \left(\frac{[2\pi \cdot c \cdot \tilde{\nu}(Z-H)]^2}{k(Z-H)\cdot N_A} - \frac{1}{M(H)} \right)^{-1}$$

$$M(\text{Z}) = \frac{4}{3} \cdot \left(\frac{[2\pi \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot 2938.45]^2}{505180 \cdot 6.022 \cdot 10^{23}} - \frac{1}{1.01} \right)^{-1} \text{g mol}^{-1}$$

Z 的原子量　　M(Z) = 72.68 g mol^{-1}

Z 元素符號：Ge

本大題總藍分：20 (100%)，平均得分：10.4 (51.8%)，成績分佈圖：



理論題 5：生化中的熱力學

5.1　反應式(1)的實際值△G'　〈2 分〉

$$\Delta G' = \Delta G^{o\prime} + RT\ln\frac{c(ADP^{3-})/(1\ mol L^{-1})\cdot c(HPO_4{}^{2-})/(1\ mol L^{-1})}{c(ATP^{4-})/(1\ mol L^{-1})} \quad (0.5)$$

$$= -30500\ \mathrm{J\ mol^{-1}} + 8.314\ \mathrm{J\ mol^{-1}\ K^{-1}} \cdot 298.15\ \mathrm{K} \cdot \ln(0.00025 \cdot 0.00165 / 0.00225) \quad (1)$$

$$= -30.5\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}} - 21.3\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

$$= -51.8\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}} \quad (0.5)$$

5.2　反應式(2)的平衡常數 K'　，[葡萄糖 6-磷酸] (glucose 6-phosphate) 與[葡萄糖] (glucose) 的濃度比值　〈3 分〉

$$\Delta G^{o\prime} = -RT\cdot \ln K' \quad (0.5)$$

$$K' = e^{-\Delta G^{o\prime}/RT} \quad (0.5)$$

$$= e^{-13800\ \mathrm{J/mol}\ /\ (8.314\ \mathrm{J/(mol\ K)} \cdot 298.15\ \mathrm{K})}$$

$$= 0.0038 \quad (0.5)$$

$$K' = \frac{c(\text{glucose 6-phosphate})/(1\ mol\ L^{-1})}{c(\text{glucose})/(1\ mol\ L^{-1})\cdot c(HPO_4{}^{2-})/(1\ mol\ L^{-1})} \quad (0.5)$$

$$\frac{(\text{glucose 6-phosphate})}{(\text{glucose})} = K' \cdot c(HPO_4^{2-})\cdot(1\ \mathrm{mol\ L^{-1}})^{-1} \quad (0.5)$$

$$= 0.0038 \cdot 0.00165$$

$$= 6.3 \cdot 10^{-6} \quad (0.5)$$

$$\mathbf{K'} = 0.0038 \qquad \frac{\mathbf{c(glucose\ 6\text{-}phosphate)}}{\mathbf{c(glucose)}} = 6.3 \cdot 10^{-6}$$

(Σ 1.5)　　　　(Σ 1.5)

5.3　反應式(3)的△G$^{0\prime}$ 與 K'　，[葡萄糖 6-磷酸]與[葡萄糖]的濃度比值　〈4 分〉

$$\Delta G^{\circ\prime}(3) = \Delta G^{\circ\prime}(1) + \Delta G^{\circ\prime}(2) \quad (0.5)$$

$$= -30.5\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}} + 13.8\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

$$= -16.7\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}} \quad (0.5)$$

$$\Delta G^{\circ\prime} = -RT\cdot \ln K' \quad (0.5)$$

$$K' = e^{-\Delta G^{\circ\prime}/RT}$$

$$= e^{16700\ \mathrm{J/mol}\ /\ (8.314\ \mathrm{J/(mol\ K)} \cdot 298.15\ \mathrm{K})} \quad (0.5)$$

$$= 843 \quad (0.5)$$

$$K' = \frac{c(\text{glucose 6-phosphate})\cdot c(\text{ADP}^{3-})}{c(\text{glucose})\cdot c(\text{ATP}^{4-})} \qquad (0.5)$$

$$\frac{c(\text{glucose 6-phosphate})}{c(\text{glucose})} = K' \cdot \frac{c(ATP^{4-})}{c(ADP^{3-})} \qquad (0.5)$$

$$= 843 \cdot 2.25 \text{ mmol L}^{-1} / 0.25 \text{ mmol L}^{-1}$$

$$= 7587 \qquad (0.5)$$

$\Delta G°' = -16.7$ kJ mol^{-1} (Σ 1) $K' = 843$ (Σ 1.5) $\frac{\text{c(glucose 6-phosphate)}}{\text{c(glucose)}} = 7587$ (Σ 1.5)

5.4a) 每天 ATP 的製造量 (Mass of ATP) 〈2 分〉

提供合成 ATP 的能量：8000 kJ day^{-1} ‧ 0.5 = 4000 kJ day^{-1} (0.5)

合成 ATP 的能量需求：52 kJ mol^{-1}

ATP 產量 (Amount of ATP)：4000 kJ day^{-1} /52 kJ mol^{-1} = 76.9 mol day^{-1} (0.5)

ATP 的製造量 (Mass of ATP)：76.9 mol day^{-1} ‧ 503 g mol^{-1} = 38700 g day^{-1} = 38.7 kg day^{-1} (1)

m_{day-1} = 38.7 kg day^{-1}

5.4b) 人體 ATP 的重量 (Mass of ATP) 〈1 分〉

平均水解速率：1 day = 1440 min   1 min = 1440^{-1} day (0.5)

人體 ATP 的重量：38.7 kg day^{-1} / (1440^{-1} day) ‧ 1 min = 26.9 g (0.5)

m_{body} = 26.9 g

5.4c) 其餘自由能的去處爲何？擇一正確答案：〈2 分〉

- 用於降低體內的亂度 (entropy) ☐
- 以水的 O-H 鍵與二氧化碳的 C=O 鍵形式釋出人體 ☐
- 催化製造 ATP 的酵素再生 ☐
- 維持體熱 ■

5.5a)　pH = 7 下，直徑 1　m 的球狀粒線體的質子含量？〈2 分〉

$$V = 4/3\ \pi r^3$$
$$= 4/3\ \pi\ (0.5 \cdot 10^{-6}\ m)^3$$
$$= 5.2 \cdot 10^{-19}\ m^3 \qquad = 5.2 \cdot 10^{-16}\ L \qquad (0.5)$$
$$c = 10^{-7}\ mol\ L^{-1} \qquad (0.5)$$
$$n = V \cdot c \cdot N_A \qquad (0.5)$$
$$= 5.2 \cdot 10^{-16}\ L \cdot 10^{-7}\ mol\ L^{-1} \cdot 6.022 \cdot 10^{23}\ mol^{-1} = 31 \qquad (0.5)$$

n = 31

5.5b)　須多少質子進入單一粒線體？〈2 分〉

ATP 分子數目：

$$n(ATP) = \frac{m(ATP) \cdot N_A}{M(ATP)} = \frac{0.2 \cdot 10^{-15} g \cdot 6.022 \cdot 10^{23} mol^{-1}}{503\ g\ mol^{-1}} = 239400 \qquad (1)$$

每一細胞的 H^+數目：

$$n(H^+_{per\ cell}) = n(ATP) \cdot 3 = 718300 \qquad (0.5)$$

每一粒線體的 H^+數目：

$$n(H^+_{mit}) = n(H^+_{per\ cell}) / 1000 = 718 \qquad (0.5)$$

$$\boldsymbol{n(H^+_{mit}) = 718}$$

本大題總藍分：18 (100%)，平均得分: 11.8(65.7%), 成績分佈圖: