

第 34 屆國際化學奧林匹亞理論競試題 與參考答案及評分標準

--- “讓化學與生活品質攜手邁進”

-四大模組評量-

方泰山* 姚清發* 李成康** 黃瑞賢** 曾惠芬*** 馮松林****

*國立臺灣師範大學 化學系

**國立彰化師範大學 化學系

***國立暨南國際大學 應化系

****國立竹山高級中學

第 34 屆國際化學奧林匹亞在西元 2002 年、7 月 10 日、星期三於荷蘭葛寧根舉行 5 小時的時間理論測驗競試，以“讓化學與生活品質攜手邁進”為主題，在四大模組：模組 I, 生命化學(I-1 生命中的氧氣, I-2 自然界中氮的循環); 模組 II 工業化學 (II-1 菊糖：一種新的“再生”工業原料, II-2 醇的製造 II-3 芳香聚醯胺(Aramid): 高效高分子物質); 模組 III, 自然界裡功能性分子的化學 (III-1 細胞膜內的磷脂類, III-2 黏胺醣，一個必需的迷你勝) 與模組 IV, 光和能量相關的化學 (IV-1, 燈泡, IV-2 寶石, IV-3 電動車電池) 建構下, 命出精彩的比賽題。我國九年一貫新課程，已於 90 學年度起逐年開始實施，國中小各年級的數理課程、教材、教法的建構與教師的行動研究與發展逐漸蓬勃發展，94 學年度銜接九年一貫課程的高中新課程，亦步亦趨。本文謹將大會討論結果的考

題與參考答案及評分標準中譯, 提供關心現階段科學教育改革, 以探究為中心, 動手做的同調、一貫與統整的教師行動研究之科學教與學的讀者做參考。

模組 I：生命化學

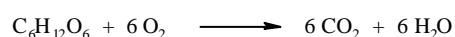
生命是一種化學的運作。瞭解與監視生命的步驟將使化學得到更多的關注。

問題 I-1 生命中的氧氣

Score: 6 points

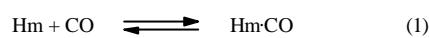
	1	2	3	4	5
Marks	25	25	15	25	10

氧氣在我們生命中是非常重要的。氧經由肺部進入身體，再藉由血液傳送到體內的組織中。醣類的氧化可以用來運送能量：

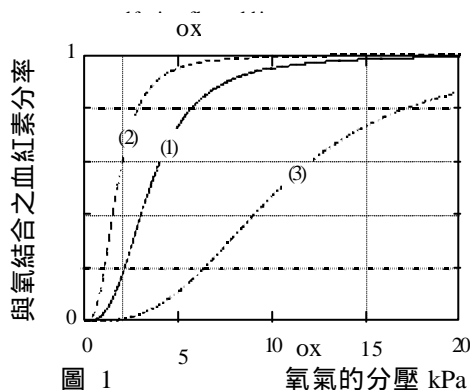


上述反應中每莫耳的氧氣釋放出 400 kJ

的能量。氧分子靠著蛋白質血紅素(Hb)中四個原血紅素(Hm)團而攝入血液中。自由態的原血紅素(Hm)包含一個 Fe^{2+} 離子，此鐵離子與一卟啉基(porphyrin²⁻)中的四個氮(N)原子相鍵結。氧能與鐵離子配位鍵結而形成 Hm-O_2 錯合物。一氧化碳也能以相同的方式錯合產生 Hm-CO 。一氧化碳因其與 Hm 的鍵結大於氧因而引起毒性。



反應(1)的平衡常數為 K_1 為反應(2)平衡常數 K_2 的 10^4 倍，每一個 Hb 分子最多能結合四個分子的氧。但事實上血液與氧接觸只結合了部分的量（真正吸收的量取決於氧的壓力）；參閱(圖-1)中的(曲線-1)。圖中的(曲線-2)及(-3)也顯示了血液中兩種不正常的 Hb 型態。此二型態可在有某些遺傳疾病的病人身上發現。



相關數據：肺部中氧氣的壓力為 15 kPa；肌肉中氧氣的壓力為 2 kPa。進入心臟與肺部的血液最大流速為 $4 \times 10^4 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ 。紅血球佔了血液的百分之四十的體積；Hb 在紅血球中的濃度為 340 kg m^{-3} ；Hb 的分子

量為 64 kg mol^{-1} ； $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。T = 298 K。

I-1-1 利用反應的平衡常數 K 與標準 Gibbs 自由能 (G^0) 的關係來計算 Hm 的反應 (1) 與反應 (2) 標準 Gibbs 自由能的差值。

答案: $\Delta\Delta G^0 = 23 \text{ kJ mol}^{-1}$

詳細列出計算過程:

$$K_1 = \exp(-\Delta G_1^0 / (RT)) \quad \Delta G_1^0 = -RT \ln(K_1)$$

$$K_2 = \exp(-\Delta G_2^0 / (RT)) \quad \Delta G_2^0 = -RT \ln(K_2)$$

$$\Delta\Delta G^0 = \Delta G_2^0 - \Delta G_1^0 = RT \ln(K_1 / K_2) = (2477 \text{ J mol}^{-1}) \times \ln(10^4) = 23 \text{ kJ mol}^{-1}$$

I-1-2 從圖-1 來估計：當 1 莫耳的 Hb 自肺部流到肌肉、再由肌肉流回肺部時，有多少的 O_2 留在肌肉中。三種不同型式的 Hb 均要計算。

$$\text{Hb type 1: } (0.98 - 0.17) \times 4 = 3.2 \text{ mol}$$

$$\text{Hb type 2: } (0.98 - 0.17) \times 4 = 3.2 \text{ mol}$$

$$\text{Hb type 3: } (0.73 - 0.01) \times 4 = 2.9 \text{ mol}$$

I-1-3 曲線 1 的 S 形狀是由於 Hb 的特殊精巧結構特性所造成。但曲線 2 所示不正常的 Hb，並未顯示此同樣結果，其原因為：

與氧的鍵結太弱

與氧的鍵結太強

最大氧容量太低

為一氧化碳的毒性造成

I-1-4 從曲線 1 計算有多少氧氣（單位為 mol s^{-1} ）是經由血液中的正常的 Hb(1)來輸送，並留在組織中？

答案: $2.72 \times 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}$

詳細列出計算過程:

$$(4 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}) \times 0.4 \times (340 \text{ kg m}^{-3}) \\ \times (3.2 \text{ mol O}_2 / \text{mol Hb}) / (64 \text{ kg mol}^{-1}) \\ = 2.72 \times 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}$$

I-1-5 計算人體所能產生的最大功率？(假設能量只來自氧氣的轉移所引起的葡萄糖氧化)

答案: 1088 W

詳細列出計算過程:

$$(2.72 \times 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}) \times (400 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ = 1088 \text{ W}$$

問題 1-2 自然界中氮的循環

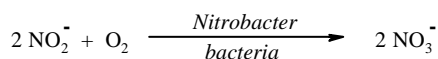
Score: 7 points

	1	2	3	4	5
Marks	15	15	20	25	25

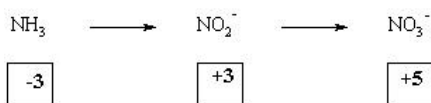
海洋動物體內氮的含量若超過 1ppm 則將造成毒害。”亞硝化細菌”在使氮轉化為亞硝酸鹽、及再轉化為硝酸鹽(土壤儲存氮的方式)的過程中佔著重要的地位。



上式中 NAD^+ 為輔酶 NAD(nicotinamide dinucleotide) 的氧化型式，而 NADH 為其還原型式。



I-2-1 在下列空格中寫出各物質中氮的氧化數：



亞硝酸鹽能和指示試劑作用而產生一有顏色的物質，此物質最大吸收的波長為 543 nm；亞硝酸鹽的量可藉分光計來測定。

定量分析中校正曲線(檢量線)的製作通常會選擇以最大吸收波長上的吸收度(縱軸)對亞硝酸鹽的濃度(橫軸)作圖。

I-2-2 測量最大吸收波長上的吸收度原因為：

沒有雜值的干擾

沒有迷失光線(stray light)的影響

測量上有最大的準確度

以上皆非

(請標示正確答案)

今利用一單光束(single beam)分光計來測量吸收度。但是此一分光計中有 5% 的光線—稱之為迷失光線 I_s (stray radiation)，會直接撞擊到偵測器(參閱圖 2)。

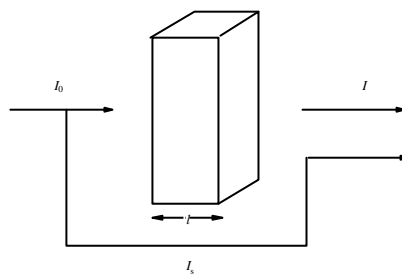


圖 2

I-2-3 如果 $\epsilon = 6000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $l = 1 \text{ cm}$, $c = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ ；計算出此一分光計所測得的吸收度。

答案: $A = 0.50$

詳細列出計算過程: $I_s = 0.05 I_0$

$$A = \log \frac{I_0}{I + I_s}$$

$$I = 0.95 I_0 \times 10^{-(6000 \times 0.0001 \times 1)} = 0.95 I_0 \times 10^{-0.6}$$

$$A = \log \frac{I_0}{0.95 I_0 \times 10^{-0.6} + 0.05 I_0} =$$

$$\log \frac{I_0}{0.29 I_0} = 0.50$$

第 34 屆國際化學奧林匹亞理論競試題與參考答案及評分標準
 --- “讓化學與生活品質攜手邁進” - 四大模組評量 ---

為測量水中亞硝酸鹽之氮的濃度，得到

下列數據：

亞硝酸鹽之氮的濃度 (ppm)	543 nm 吸收度 (1.000-cm 樣品槽)
blank	0.003(溶劑中雜質造成)
0.915	0.167
1.830	0.328

I-2-4 從上述實驗數據，使用考量溶劑中雜質的存在而校正過的數值，來計算出檢量線 $A = mc + b$ 中 m 與 b 之值。

答案: $m = 0.176$

$$b = 0.003$$

列出 m 值的計算:

校正曲線的斜率 m :

$$m = \frac{\Delta A}{\Delta c} = \frac{A_2 - A_1}{c_2 - c_1} \rightarrow$$

$$m = \frac{0.325 - 0.164}{1.830 - 0.915} = \frac{0.161}{0.915} = 0.176$$

(解釋。從正確的吸收數值 $A_2=0.325$ 和

$A_1=0.164$, 濃度 $c_2=1.830$ ppm 和

$c_1=0.915$ ppm 跟隨 m 的數值)

列出 b 值的計算:

從正確吸收值 $A=0.325$

濃度 $c=1.830$ ppm

斜率 $m=0.176$

跟隨 b 的數值 :

$$0.325 = 0.176 \times 1.830 + b$$

$$b = 0.325 - 0.322 = 0.003$$

一水樣本經二次重複分析後得到下列的數據。測量波長為 543 nm, 樣品槽之寬度 2.000 cm。

水樣本	吸收度
分析 1	0.562
分析 2	0.554

為計算亞硝酸鹽之氮的濃度 (ppm), 可利

用下列檢量線 :

$$\text{校正過後的吸收度} = 0.1769c + 0.0015$$

此檢量線數據的測量是利用寬為 1.000 cm 的樣品槽。

I-2-5 以 ppm 及 $\mu\text{g mL}^{-1}$ 為單位, 計算亞硝

酸鹽之氮濃度。提示: 利用問題 I-2-4 的空白(blank)測試。

答案: 1.55 ppm

詳細列出計算過程:

在一個 2.000 cm cuvet 裏面的平均吸收值是 0.558

在一個 1.000 cm cuvet 裏面的平均吸收值是 0.279

在一個 1 cm cuvet 裏面正確的平均吸收值是 0.276

取代這些數值進入方程式得到 :

$$\text{正確的吸收值} = 0.1769c + 0.0015$$

$$c = (0.276 - 0.0015) / 0.1769 = 1.55 \text{ ppm}$$

c 也是 $1.55 \mu\text{g mL}^{-1}$

模組 II : 工業化學

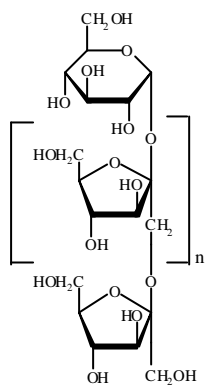
我們常在日常生活裡享用化學工業量產之許多產品, 因此掌握其中的化學實為化學工業的重心。

問題 2-1 菊糖, 一種新的"再生"工業原料

Score: 6 points

	1	2	3	4	5
Marks	15	15	30	10	30

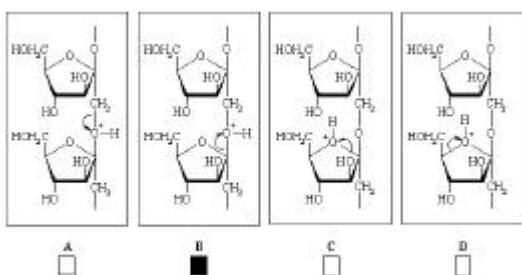
菊糖是由一種在比利時與荷蘭所產、叫做『菊苣』的植物根部所提煉出來的物質。因其具有整腸的功效, 常被用來當作食品添



加物；亦常用來代替果糖(果糖的甜度是蔗糖的 1.9 倍)，以及製造口香糖中所含的甘露醇。菊糖結構的最上端為一個葡萄糖、其餘的是果糖的線狀聚合物；其哈瓦司投影式(Haworth formula)如左所示。

本題所說的菊糖有 10 個果糖單元(左圖中的 $n=9$)。

II-1-1 在有效的氫離子(H^+)催化之菊糖水解機制中，下列四種(A, B, C 與 D)不同酸化 C-O 鍵而斷裂加水分解，那一選項是最為有效的水解機制



(請標示正確答案)

如果利用同位素標示的 H_2O ，來做水解反應實驗，可提供有關本反應經由酸催化而水解的反應機制。因為利用現代 NMR 技術可看出重氫 2H 及氧同位素 ^{17}O

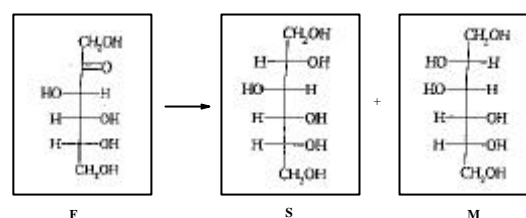
II-1-2 指出下列那一種具標示的 H_2O ，最能達到上面所要求的目的？請標示正確答案。



以上皆非

經由催化劑催化的“氫化”反應，可以把葡萄糖還原成山梨糖醇(sorbital, S)，而可以把果糖(F)還原成甘露醇(M)及山梨糖醇(S)

II-1-3 用費雪投影式(Fischer projections)畫出果糖(F)、山梨糖醇(S)及甘露醇(M)的結構



如果將 1.00 莫耳上一頁之菊糖，溶在 2.00 kg 水中，加入催化劑，在 95 的條件下可以同時把水解及氫化的反應一步完成。氫化“果糖(F)”所產生的〔甘露醇(M)/山梨糖醇(S)〕的比值為 7/3

II-1-4 那麼會有多少莫耳的甘露醇(M)及多少莫耳的山梨糖醇(S)生成？

M: 7.00

S: 4.00

當上述的催化反應完成後，移去催化劑後，再將反應的混合液由 95 °C 冷卻至 25 °C。已知於 25 °C 時 M 在水中的溶解度為 0.40 mol kg⁻¹，而 S 則相當大，所以不會產生沈澱。

II-1-5 在經水解消耗掉部分水後，計算有多少莫耳的 M 於所剩的水中沈澱出來。

答案: 6.27 mol |

詳細列出計算過程:

水的量: $2.00 - (10 \times 0.018) = 1.82 \text{ kg}$

$M_{\text{total}} = 7.00 \text{ mol}; M_{\text{dissolved}} = 1.82 \times 0.40 = 0.73 \text{ mol}$

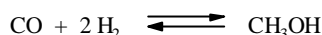
$\Rightarrow M_{\text{precipitated}} = 7.00 - 0.73 = 6.27 \text{ mol}$

問題 II-2 甲醇的製造

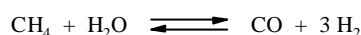
Score: 6 points

	1	2	3	4	5
Marks	15	20	15	25	25

甲醇(CH₃OH)是一種化合物，常做為汽油及很多日用塑膠的添加劑。工業上生產甲醇的方法是利用下列反應：



其中原料 H₂ 及 CO，是由甲烷和水蒸氣反應製得：



如下圖 1 中所示，工廠製程的三大單元：把甲烷與水蒸氣轉換為 H₂/CO 的轉化槽 (reformer)、產生甲醇的反應槽 (methanol reactor)、及將甲醇與未反應的 CO 及 H₂ 分離的分離槽 (separator)。重要的四個掌控位置，分別以 α、β、γ、δ 標示之。

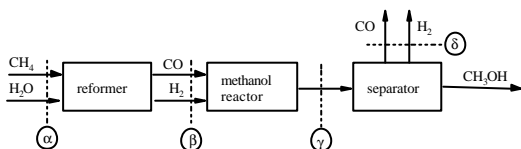


圖 1

製程中的位置 α，甲醇的生產流量 $n[\text{CH}_3\text{OH}, \gamma] = 1000 \text{ mol s}^{-1}$ 。工廠是依照將 2/3 的 CO 轉化成甲醇的效率而設計的。在位置 β，過量而未反應的 CO 及 H₂ 可被用來加熱第一個甲醇反應槽，假定前二個轉化槽反應式是可以做完全的反應。

II-2-1 計算在位置點上 CO 及 H₂ 每秒的莫耳流量 (mol s⁻¹)

$$\begin{aligned} n[\text{CO}, \beta] &= (3/2) \times n[\text{CH}_3\text{OH}, \gamma] = 1500 \text{ mol s}^{-1} \\ n[\text{H}_2, \beta] &= 3 \times n[\text{CO}, \beta] = 4500 \text{ mol s}^{-1} \end{aligned}$$

II-2-2 計算在位置點上 CO 及 H₂ 每秒的莫耳流量 (mol s⁻¹)

$$\begin{aligned} n[\text{CO}, \gamma] &= n[\text{CO}, \beta] - n[\text{CH}_3\text{OH}, \gamma] = 1500 - 1000 = 500 \text{ mol s}^{-1} \\ n[\text{H}_2, \gamma] &= n[\text{H}_2, \beta] - 2 \times n[\text{CH}_3\text{OH}, \gamma] = 4500 - 2 \times 1000 = 2500 \text{ mol s}^{-1} \end{aligned}$$

II-2-3 計算在位置點上 CH₄ 及 H₂O 每秒的莫耳流量 (mol s⁻¹)

$$\begin{aligned} n[\text{CH}_4, \alpha] &= n[\text{CO}, \beta] = 1500 \text{ mol s}^{-1} \\ n[\text{H}_2\text{O}, \alpha] &= n[\text{CO}, \beta] = 1500 \text{ mol s}^{-1} \end{aligned}$$

II-2-4 若在位置點 δ 的所有物種是氣體，利用下列關係式，計算在位置點上 CO、H₂ 及 CH₃OH 的分壓，以 MPa (百萬巴斯卡) 表示之：

$$p_i = p \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}$$

其中 n_i 與 p_i 分別代表化合物 i 的流量與分壓， n_{tot} 則為該位置的總流量； p 是系統的總壓力 ($p = 10 \text{ MPa}$)。

答案 $p[\text{CO}, \delta]$: 1.25 MPa

答案 $p[\text{H}_2, \delta]$: 6.25 MPa

列出詳細計算過程：

$$n_{\text{tot}} = 1000 + 500 + 2500 = 4000$$

$$p[\text{CH}_3\text{OH}, \delta] = 10 \text{ MPa} \times 1000 / 4000 = 2.5 \text{ MPa}$$

$$p[\text{CO}, \delta] = 10 \text{ MPa} \times 500 / 4000 = 1.25 \text{ MPa}$$

$$p[\text{H}_2, \delta] = 10 \text{ MPa} \times 2500 / 4000 = 6.25 \text{ MPa}$$

當甲醇反應槽大到足夠可以讓反應達成平衡，則在位置點上以氣體分壓表示的平衡常數關係式：

$$K_p = \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_0^2}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2}$$

如果 p_0 為一常數 (0.1 MPa)，而 K_p 為溫度的函數，如圖 2 所標示 (注意縱座標是指數數值)

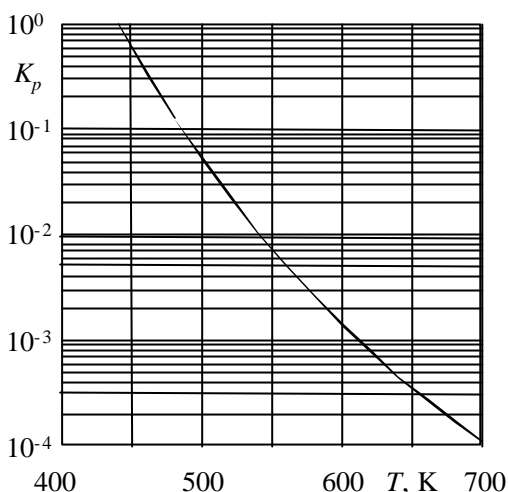


圖 2

II-2-5 計算本反應之 K_p ，並由圖 2 推算出本反應必須在那一個溫度 (T_r)，才能達到這個平衡反應。

答案 K_p : 5.12×10^{-4}

答案 T_r : 630 K

詳細列出計算過程:

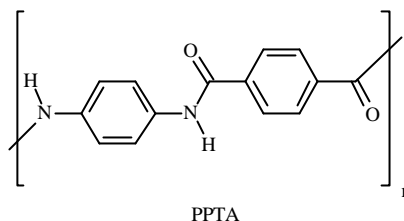
$$K_p = (2.5 \times 0.1^2) / (1.25 \times 6.25^2) = 5.12 \times 10^{-4}$$

問題 II-3 芳香聚醯胺(Aramids)：高效高分子物質

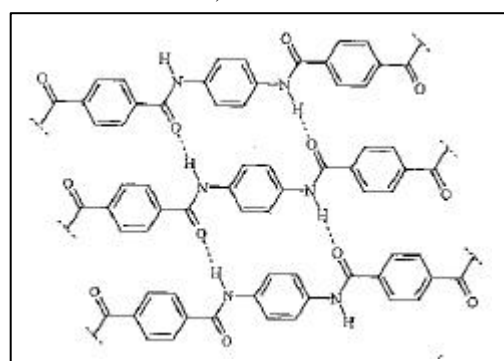
Score: 6 points

	1	2	3	4
Marks	20	30	25	25

芳香聚醯胺(Aromatic polyamides, 簡稱 aramids)是一種具有高強度、高實效的聚分子纖維，用在複合材料、防彈背心、高品質滑雪用品、安全帽等。Aramide PPTA 的商品名為 Kevlar(杜邦出品)及 Twaron(Teijin 臺金出品)，尤其是在荷蘭北部所生產的品牌比較有名。PPTA 長鏈高分子，整齊成束成纖維排列為平面狀的結構。

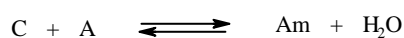


II-3-1 畫出這些平面狀結構的 PPTA(以三條 PPTA 高分子鏈平行相互作用構成平面結構即可)



等數量的二種單體所形成的聚合分子，其平均鏈長包含 \bar{P}_n 個單體。聚合轉化度 p 的定義，是聚合完成時，由官能基反應而形成真正的鍵結位置除以理論上全部應進行鍵結位置總數；聚合後並未形成理論上之唯一長鏈，而是產生 N_t 條較短的長鏈分子。未反應前兩種單體總共 U_0 個。

聚合反應式為：



式中的 C 代表 $-COOH$ ，A 代表 $-NH_2$ ，Am 代表醯胺基 (amide group)

II-3-2 計算平均鏈長為 500 個單體時的聚合轉化度。

答案: 0.998

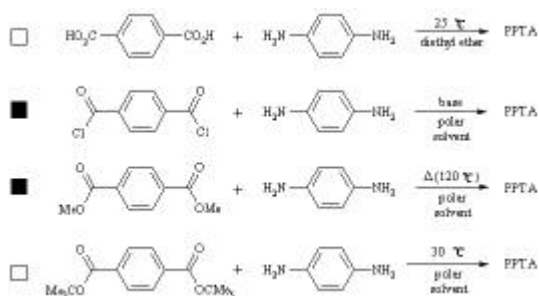
詳細列出計算過程:

$$\bar{P}_n = \frac{U_0}{N_t} \quad p = \frac{U_0 - N_t}{U_0} \implies$$

$$p = 1 - \frac{N_t}{U_0} \implies \frac{N_t}{U_0} = 1 - p \quad \bar{P}_n = \frac{1}{1 - p}$$

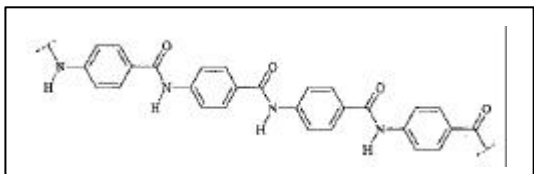
$$500 = \frac{1}{1-p} \quad p = \frac{499}{500} = 0.998$$

II-3-3 PPTA 的合成有下列可能情形，請將所有可能的正確答案標示出來。



II-3-4 另一類的芳香聚醯胺可由加熱 4-胺基苯甲酸 (4-aminobenzene-carboxylic acid)。

(a) 畫出此一芳香聚醯胺的結構 (n = 4)



(b) 計算在密閉容器中反應達平衡時的平均鏈長。平衡常數 $K = 576$ 。

答案: $\bar{P}_n = 25$

詳細列出計算過程:

$$K = 576$$

$$K = \frac{[\text{polymer}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{monomer}]^2} = \frac{p U_0 \times p U_0}{(1-p)^2 U_0^2} = \frac{p^2}{(1-p)^2} = 576 \Rightarrow p = 0.96$$

$$\bar{P}_n = \frac{1}{1-p} = \frac{1}{1-0.96} = 25$$

模組 III：自然界裡功能性分子的化學

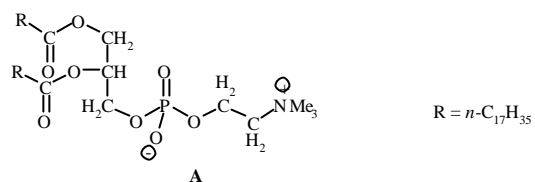
化學的挑戰之一是發現大自然做了什麼以及具生物活性的分子其結構與功能間的關係。

問題 III-1 細胞膜內的磷脂類

Score: 6 points

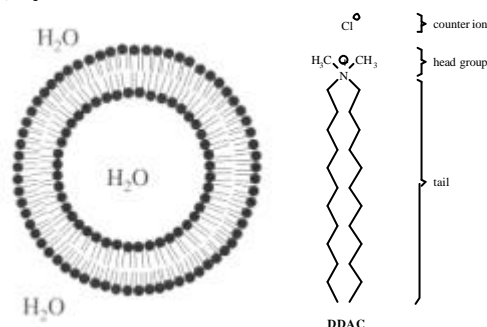
	1	2	3	4	5
Marks	20	20	20	20	20

細胞膜大多是由脂肪與蛋白質組成之複雜的、具功能性的、非共價鍵結的分子構造；其功能在生命過程中非常重要。細胞膜將細胞與其周圍環境分隔開來，並決定細胞內物質與其環境間特定之訊息流通。磷脂類是細胞膜中最重要成分，化合物 A 即為磷脂類之一例。



若化合物 A 在水中的濃度大於一個低臨界濃度時，化合物 A 會形成封閉式的雙層結構，叫做微胞；常被當作細胞膜的模型化合物。微胞乃球型聚合體：其極性或離子頭端與水接觸，烷基尾部則藏於親油性的核心中。這雙層結構包藏了一個水溶液的內室。

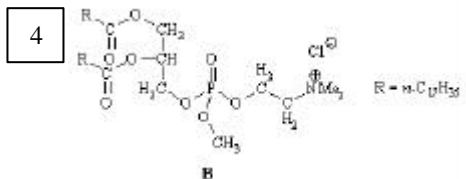
人工合成、雙烷基尾的界面活性劑，如氯化二-n-十二烷基-二甲基胺 (DDAC, di-n-dodecyldimethylammonium chloride)，亦會形成類似微胞狀的封閉式雙層構造，稱作微胞。



III-1-1 (a) 化合物 A 有幾種可能的立體異構物(stereoisomer)?

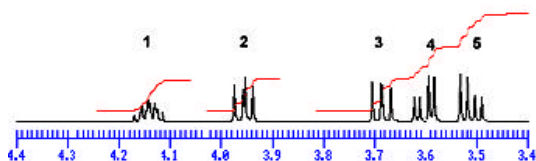
2

(b) B 的三烷基磷酸鹽有幾種可能的立體異構物(stereoisomer)?

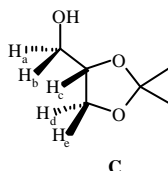


合成化合物 A 的前驅物是自甘油衍生的縮醛化合物(acetonide)C 而來，化合物 C 的部分 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜如下所示：

III-1-2 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜中的哪一個訊號對應到質子 H_c ?



$\text{H}_c = 1$



微胞雙層的特性

可用下列三個數值表示： V (磷酸酯尾端碳氫鏈所圍成的體積)， a_0 (球形磷酸酯頭端的截面積)，及 l_c (磷酸酯尾端碳氫鏈的最大鏈長)。對於磷酸酯尾端是含 n 個碳原子之直鏈型的碳氫鏈而言，其 V 及 l_c 的近似值如下：

$$V = (27.4 + 26.99n) \times 10^{-3} \text{ nm}^3$$

$$l_c = (0.154 + 0.1265n) \text{ nm}$$

當 n 非常大時，磷酸酯尾端碳氫鏈間的交互作用決定了微胞的大小與特性；磷酸酯頭端間的排斥力則不需考慮。

III-1-3 當 n 非常大時，計算此狀況下，磷脂

酸頭端的最小截面積。

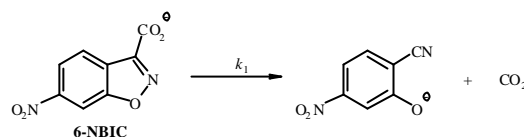
答案: 0.213 nm^2

計算過程:

$$a_0(\text{min}) = \frac{V}{l_c} = \frac{(27.4 + 26.99n) \times 10^{-3} \text{ nm}^3}{(0.154 + 0.1265n) \text{ nm}}$$

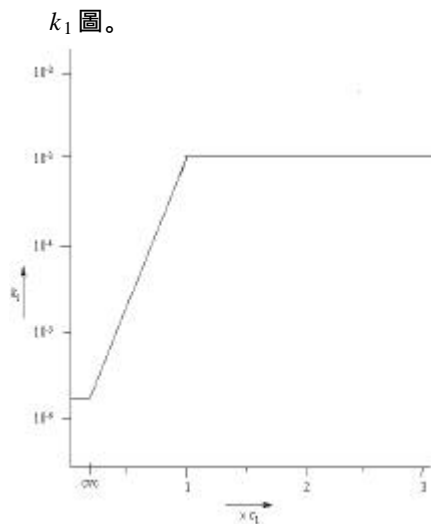
$$n \rightarrow \text{large} \rightarrow \frac{26.99 \times 10^{-3}}{0.1265} = 0.213 \text{ nm}^2$$

由 DDAC [大於其臨界微泡濃度(cvc)下] 所組成的微泡可催化 6-NBIC (6-nitro-benzisoxazole-3-carboxylate) 的單分子去羧化(decarboxylation)反應。



在 25°C 的水中， $k_1 = 3.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 。當 DDAC 的濃度為 c_1 時，6-NBIC 可全部鍵結在微泡上，此時的 $k_1 = 2.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。

III-1-4 繪出 $[\text{DDAC}] = 0 \rightarrow 3c_1$ 間的 $[\text{DDAC}]$ - k_1 圖。



III-1-5 DDAC 微泡能有效催化 6-NBIC 去羧化的主要理由是：

去羧化是由鍵結在微泡表面的氯離子所催化。

第 34 屆國際化學奧林匹亞理論競試題與參考答案及評分標準
 --- “讓化學與生活品質攜手邁進” - 四大模組評量 ---

連結在微胞上的 6-NBIC 之羧基會降低水合的能力。

二氧化碳很強地連結在微泡內室裡。

反應產物對微泡的連結能力較 6-NBIC 強。

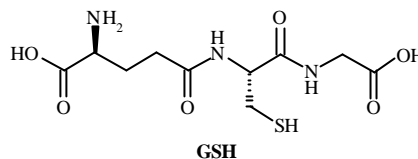
請將正確的答案標示出來。

問題 III-2 穀胺醯，一個必需的迷你
 胜肽

Score: 6 points

	1a	1b	2a	2b	2c	3
Marks	10	24	18	8	25	15

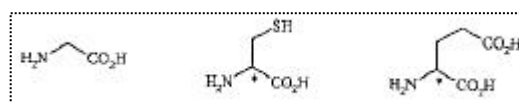
穀胺醯(glutathione)簡稱為 GSH 其結構如下圖，它是一個由胺基酸所構成的胜肽，此成分存在於動物體大部分的組織內。GSH 在生物機能上扮演非常重要的角色，例如它可與有害的親電子化學成分進行反應，而去除這些有害物質亦即所謂的解毒作用，它也可以把血液中有毒的有機過氧化物還原掉以免傷害組織。有害的親電子的化合物和 GSH 進行反應時屬於不可逆的反應，反應後的產物可在肝臟中經由一系列的生化轉換反應而產生名叫 mercapturic acid 的化合物，再經由尿排出體外；GSH 和有害的氧化物反應後被氧化變成含雙硫鍵之 GSSG GSSG 可被還原酶催化還原回 GSH，繼續發揮它的功能。細胞內 GSH/GSSG 的比值通常大於或等於 500。



III-2-1 (a) GSH 分子含有幾種胺基酸？

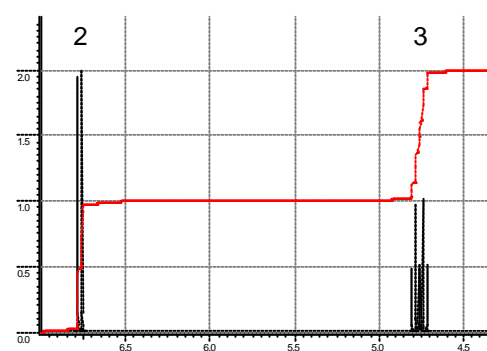
3

(b) 畫出上述答案中所有胺基酸之結構，並且把具有掌性中心性質的碳原子用星號清楚地標示出來。



如果有一個人接觸了有害的丙烯？

(acrylonitrile, $H_2C=CH-CN$)後他身體經一系列生理反應後，會由尿液排出一種含有硫的胺基酸衍生物 A (mercapturic acid)，該化合物的分子式為 $C_8H_{12}N_2O_3S$ 。化合物 A 在 $(CD_3)_2SO$ 中的 ^1H-NMR 光譜圖如圖 1 所示。如果把 D_2O 加到這個化合物時，會因為交換而使得此化合物的光譜圖中位移為 12.8 及 6.8 的訊號消失。而且化學位移為 4.4 的訊號會變得更簡單。



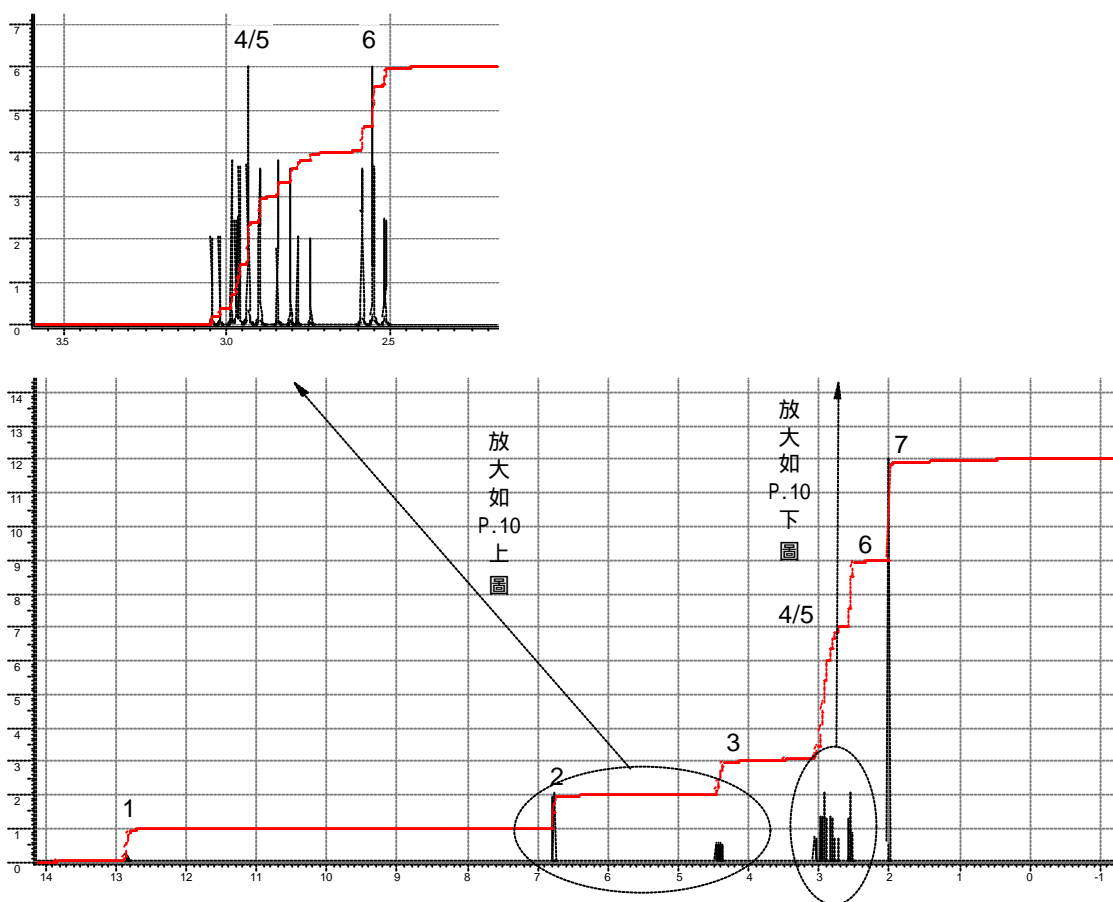


Figure 1

III-2-2 (a) 核磁共振光譜圖中的光譜分析顯示

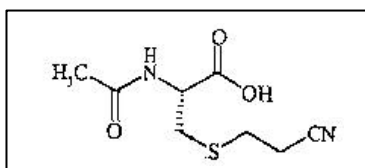
氫的種類包含有：CH, CH₂, CH₃, OH 及 NH。請把上述不同種類的氫原子填入標有 1-7 的空格內。

Signal	1	2	1	4/5	6	7
Protons	OH	NH	CH	CH ₂	CH ₂	CH ₃

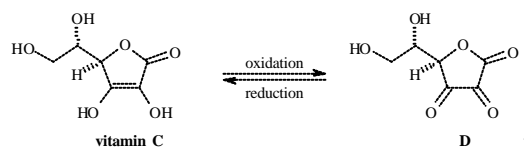
(b) 化合物 A 的所有碳原子中，一共有幾個碳原子不與氫原子鍵結？

3

(c) 根據上述資料，畫出化合物 A 的結構。



維他命 C (抗壞血酸, ascorbic acid) 可以和有害的氧化物反應而生成去氫抗壞血酸 D (dehydroascorbic acid)

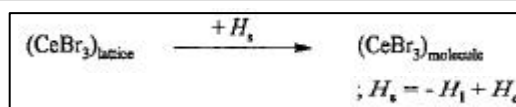
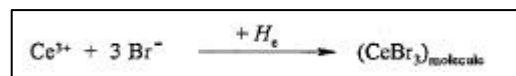


II-2-3 多吃新鮮水果或蔬菜有益身體健康是因為

維他命 C 可和 GSH 形成錯合物。

維他命 C 可和親電子性的化合物反應

維他命 C 可以除去有害健康的氧化
 物, 且可避免體內 GSH 不必要的消
 耗, 因為 GSH 對身體非常重要
 有其它許多原因, 但皆與 GSH 無關.



模組 IV - 光和能量相關的化學

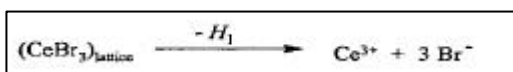
我們的生活中所需的光和能量, 化學扮
 演著重要的角色, 假如沒有人造的光線和能
 量, 我們的生活將變成不可想像。

問題 IV-1 燈泡

Score: 7 points

燈泡從 1891 年就開始在荷蘭生產, 今天
 所用的燈泡跟以前比起來變化非常大, 特別
 是在將氣體注入燈泡後。燈泡的壽命增加了
 數十或數百倍。燈泡顏色的變化也是一種改
 進, 稀土金屬(rare earth)元素的化合物, 例如
 CeBr_3 , 現在也被引入燈泡中, 這樣可以使燈
 泡的色溫到達 6000 K。這些化合物在常溫是
 離子固體, 但是當它們被加熱後, 它們有一
 部分會昇華, 而形成中性的金屬鹵化物分子
 的蒸氣。為了達到較高的蒸氣壓, 應該儘可
 能的降低昇華熱。

IV-1-1 依黑斯定律(Law of Hess)寫出 CeBr_3
 晶格經由生成單原子離子後, 而昇華
 成分子的式子及伴隨的相關熱量
 $(H_1 = H_{\text{lattice}}(\text{晶格}); H_e = H_{\text{electrostatic}}(\text{靜電力});$
 $H_s = H_{\text{sublimation}}(\text{昇華熱}); H \text{ 就是 } H)$



該固體的晶格能可經由 Born-Landé 方
 程式加以計算:

$$H_1 = f \frac{Z_+ Z_- A e^2}{r_+ + r_-} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

當離子半徑以 nm 為單位時, 需要乘上
 一個參數 $f e^2$ (等於 139), 如此計算所得的晶
 格能單為 kJ mol^{-1} 。方程式中的常數 A
 (Madelung constant A) 為

	1	2	3	4	5
Marks	10	25	25	35	5

2.985, 波恩

指數 n (Born exponent n) 為 11, 離子的電荷
 $(Z_+$ 和 $Z_-)$ 均為整數 (Z_- 為負值)。Born-Landé
 方程式亦可以用於計算, 由單原子離子態生
 成氣態 CeBr_3 的能量。氣態 CeBr_3 的結構為
 平面三角形, Ce^{3+} 的離子半徑為 0.115 nm,
 Br^{-} 的離子半徑為 0.182 nm。

IV-1-2 計算 CeBr_3 的昇華熱(答案以整數表示
 即可, 需注意正負號)

答案: $H_s = 718 \text{ kJ mol}^{-1}$

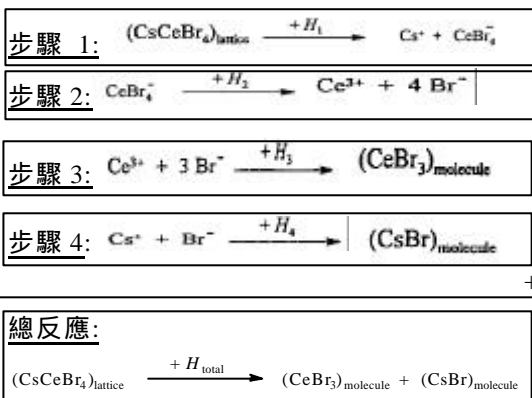
計算過程:

$$\begin{aligned} H_1 &= - \frac{139 \times 3 \times 1 \times 2.985}{0.297} \times \frac{10}{11} = -3810 \text{ kJ mol}^{-1} \\ H_e &= -3 \times \frac{139 \times 3 \times 1}{0.297} \times \frac{10}{11} + 3 \times \frac{139 \times 1 \times 1}{0.297 \sqrt{3}} \\ &= -3829 \text{ kJ mol}^{-1} + 737 \text{ kJ mol}^{-1} = -3092 \text{ kJ mol}^{-1} \\ H_s &= 3810 - 3092 = 718 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

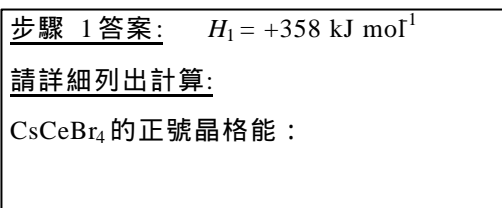
為了製造更好的燈泡, 除了 CeBr_3 外通
 常再加入一定量 CsBr , 以形成常溫下具低昇
 華熱的 CsCeBr_4 固體, 當固體昇華的溫度降

低時，燈泡的壽命一般會變長。CsCeBr₄ 的晶格(Cs⁺和 CeBr₄⁻)與 NaCl 的結構相同，CsCeBr₄ 昇華後會形成氣態之 CsBr 和 CeBr₃ 兩種分子，請在問題中完整表示。

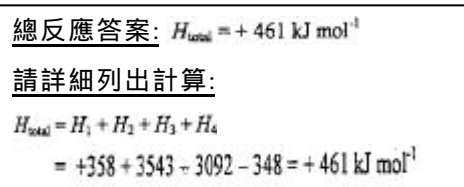
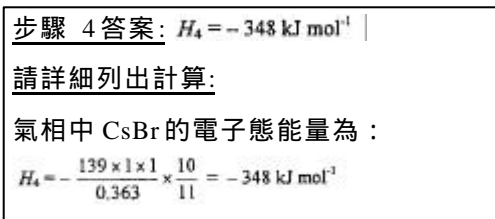
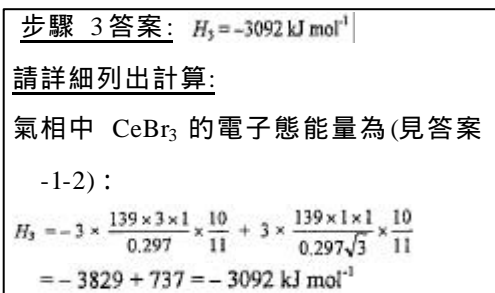
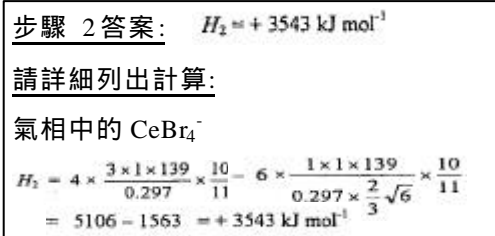
IV-1-3 利用黑斯定律將上述之過程以化學反應式表示之。注意整個過程中，有些步驟需要包含 CeBr₄⁻ 離子，有些步驟要包含單原子離子，以及有些步驟需包含中性的氣態分子。



IV-1-4 計算 CsCeBr₄ 之昇華熱(寫出整數即可)。反應過程中的每個步驟均可利用 Born-Landé 方程式來計算，將每一個反應式之能量分別寫在下面的格子中(請注意正負號)。NaCl 的 Madelung 常數為 1.75。晶格中 Cs-Ce 的距離為 0.617 nm，CeBr₄⁻ 之結構為四面體，其中四面體之邊長對四面體之重心和角之距離的比例為 $(2\sqrt{6})/3 = 1.633$ 。CsBr 的波恩指數為 11。Cs⁺ 的半徑為 0.181 nm。



$$H_1 = + \frac{139 \times 1 \times 1 \times 1.75}{0.617} \times \frac{10}{11} = +358 \text{ kJ mol}^{-1}$$



IV-1-5 綜合以上答案，我們可以知道：將 CsBr 加入燈泡中是否是一個好主意？將正確的答案標記。

- 加入 CsBr 不利於生產
- 加入 CsBr 沒有任何影響
- 加入 CsBr 是有利的
- 從上面資料中，無法清楚判別

問題 IV-2 紅寶石

Score: 5 points

第 34 屆國際化學奧林匹亞理論競試題與參考答案及評分標準
 --- “讓化學與生活品質攜手邁進” - 四大模組評量 ---

	1	2	3	4	5
Marks	20	20	20	20	20

紅寶石晶體有著很深的紅色而且經常使用，而且經常使用在珠寶手飾上。但是其實並不是很多人都知道，在 1960 年由 Maimon 所架設的第一台雷射，其實心臟部份部分就是由紅寶石晶體組成。其紅色的主要來源是由於其中所含有之 Cr^{3+} 離子吸收光線而求 (其中 Cr^{3+} 紅寶石的主要成份是無色的三氧化二鋁(Al_2O_3))，而 Cr^{3+} 離子在 3d 軌域上，有 3 個 d 電子，而它能夠吸收光線主要是因

為這些 d 電子在 5 個 d 軌域中可由較低的能階跳到較高能階。

IV-2-1 請指出下面四個吸收光譜中，那一個是屬於紅寶石的吸收？

紅寶石雷射中所使用的紅寶石圓柱長度為 15.2 公分，直徑為 1.15 cm。其中 Cr^{3+} 離子的含量為 0.050 質量百分比 (0.050 mass %)。 Al_2O_3 的密度為 4.05 g cm^{-3} 。 Cr 的原子量為 52u ($1\text{u}=1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$)。

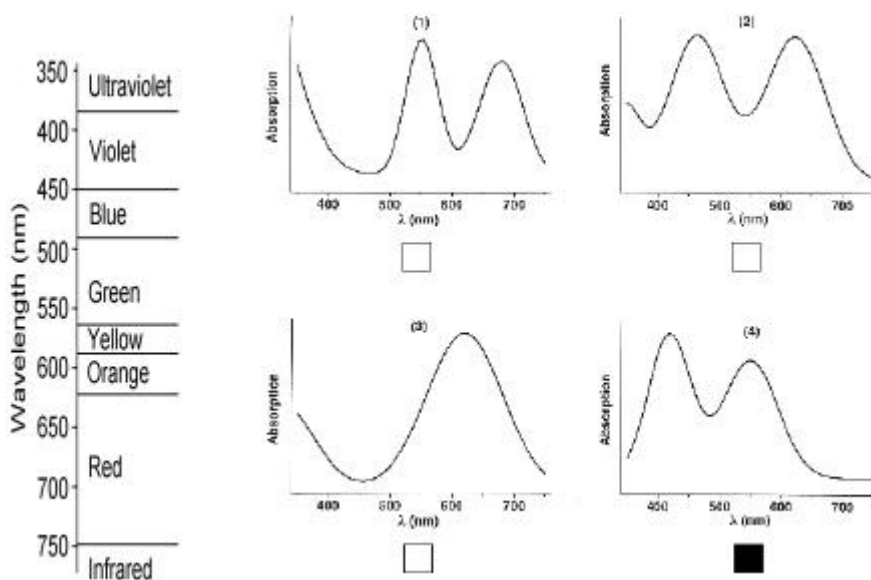


圖 1

IV-2-2 計算紅寶石圓柱中含有多少個 Cr^{3+} 離子

0.0319 g Cr^{3+} 的離子數： $(0.0319 \times 10^{-3} \text{ kg}) / (52 \times 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}) = 3.68 \times 10^{20}$

答案： 3.68×10^{20} Cr^{3+} 離子

詳細列出計算過程：

$$\begin{aligned} \text{圓柱體積：} \quad & \pi r^2 l = \pi \times 0.575^2 \times 15.2 \\ & = 15.79 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

$$\text{總重量：} 15.79 \times 4.05 = 63.94 \text{ g}$$

$$0.05\% \text{ Cr}^{3+} \text{ 的量：} 0.05\% \times 63.94 = 0.0319 \text{ g}$$

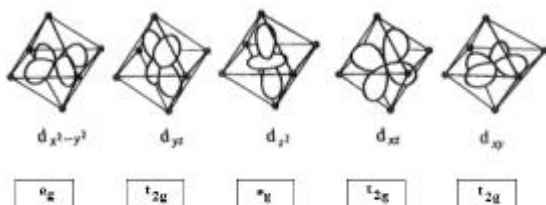
紅寶石中， Cr^{3+} 離子會與 6 個氧原子配位而形成八面體。下圖代表鉻離子的 5 個 3d 軌域。在下面的格子中顯出三個能量較低的 d 軌域 (t_{2g}) 與 2 個能量較高的 d 軌域 (e_g)

IV-2-3 在下面的方格中標示 5 個 3d 軌域 ($d_x^2 - y^2$, d_{xy} , d_{yz} , $d_x^2 - z^2$, d_{zx}) 中，那三個是屬於

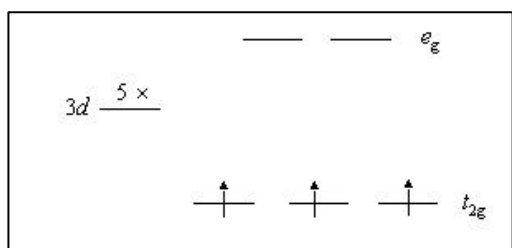
t_{2g} , 那

	1	2	3	4	
二個	Marks	25	25	20	30

是屬於 e_g 。



IV-2-4 在 5 個 $3d$ 軌域中以箭號標示出 Cr^{3+} 離子的三個電子的分佈及旋轉的方向。



將紅寶石置於一個沒有磁場的天平上。當此天平達到平衡(如圖 2)時，將一個磁場直接裝置於紅寶石的下面。

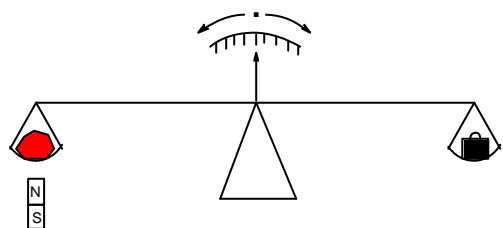


圖 2

IV-2-5 請指出天平上紅寶石會有什麼情況發生(標記正確的答案)

- 磁場會吸引紅寶石(紅寶石往下移)
- 磁場對紅寶石沒有影響
- 磁場會排斥紅寶石(紅寶石往上移)
- 磁場會使紅寶石進行簡諧運動(紅寶石上下移動)

問題 IV-3 電動車電池

Score: 5 points

用電池驅動的電動車(EV)未來的 50 年將變得愈來愈普及，因為傳統內燃機的引擎會造成環境過度污染的問題。和傳統車相比較，電動車如果要能得到市場上的認同，則它的電池運作一定要良好，而且價格合理。

鉛電池之所以被廣泛地應用在汽車和牽引車，它具有可迅速重覆充電的特性而且它的能量密度為 45 Wh/kg.

有關電動車之電池，目前最具有遠景的是屬於輕巧且可重覆充電鋰電池，目前全世界皆傾全力於鋰電池之研發，而且相信鋰電池可用來儲存太陽能。它的重量只有傳統鉛電池的 1/3 通常鋰電池使用鋰做為電池的負極，因為它具有高效能及優良電極的特性。而鋰電池的正極則是使用環保的尖晶石結構型(spinel-type)之 $LiMn_2O_4$ ，此尖晶石結構型態如圖 1 所標示，它的組成是屬於氧原子為主的立方最密堆積而成，穩定氧離子的是位於四面體位置的鋰離子及位於八面體位置的錳離子。在 $LiMn_2O_4$ 中之錳離子有一半是錳正三價(Mn^{3+})，一半是錳正四價(Mn^{4+})。

鉛-硫酸電池用下列方式來表示其負極及正極：

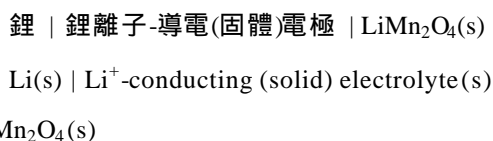
鉛 | 硫酸鉛固體 | 硫酸水溶液 | 硫酸鉛固體 | 二氧化鉛 | 鉛

$Pb(s) | PbSO_4(s) | H_2SO_4(aq) | PbSO_4(s) | PbO_2(s) | (Pb(s))$

鋰電池用下列方式來表示其負極及正

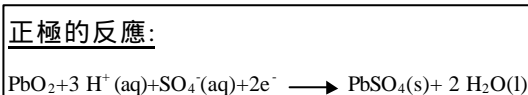
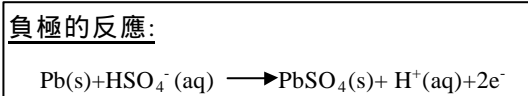
第 34 屆國際化學奧林匹亞理論競試題與參考答案及評分標準
 --- “讓化學與生活品質攜手邁進” - 四大模組評量 ---

極:

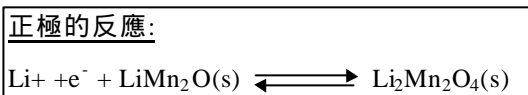
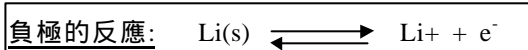


當鋰電池放電時，可生成 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ ，
 充電時則生成 $\text{Li}(\text{s})$ 和 LiMn_2O_4 。

IV-3-1 寫出鉛蓄電池亦即鉛-硫酸電池放電
 之兩個半反應式。



IV-3-2 寫出鋰電池 LiMn_2O_4 放電之半反應
 式。



(下轉第 36 頁)

IV-3-3 寫出尖晶石結構 LiMn_2O_4 中 Li 離子的
 配位數以及 Mn 離子的配位數。

Li-ions: 4

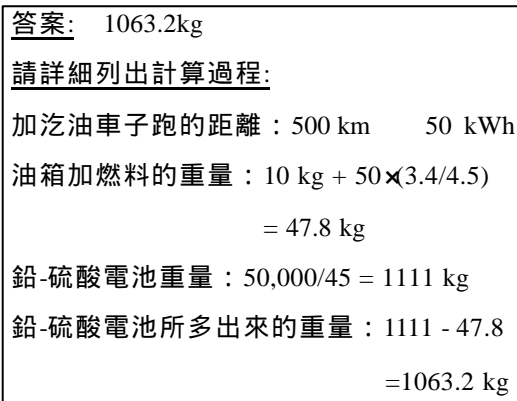
Mn-ions: 6

如果有一輛重 1000 kg 的家庭用車最少
 需要 5 kWh 的能量才能跑 50 km，此能量大

約相當於 4.5 公升或 3.4 公斤的汽油。如果此
 輛車的油箱為 50 公升，而油箱重 10 kg，如
 果汽油之耗油量為 10 公里/公升。

IV-3-4 計算出所多出的重量，如果把這輛加
 滿汽油的油箱改為使用 (a) 鉛-硫酸
 電池 及 (b) 鋰電池的電動車。假設
 在各種狀況下車輛的引擎效率都相
 同。

(a) 使用鉛-硫酸電池所多出來的重
 量:



(b) 使用鋰電池所多出來的重量:

