

第27屆國際化學奧林匹亞競賽試題評析(I)

— 理論筆試 —

*黃良平 **陸大榮 +蕭次融 +張一知
 *國立臺灣大學化學系
 **國立中興大學化學系
 +國立臺灣師範大學化學系

本屆的國際化學奧林匹亞競賽(簡稱 IChO)如同往年,理論筆試占總成績的 60%,而其餘 40%為實驗成績。理論筆試與實驗實作各 5 小時,分成兩天舉行。筆試六大題,實作三大題。一般地說,今年的試題比較難,比往年的試題程度較深而且範圍較廣,超出我國的高中化學甚多,若非刻意輔導,我們的學生實難應對解題。尤其理論筆試的第二大題,以離子選擇電極(ion selected electrode)來監視乳漿中的 NO_3^- 離子濃度,我們的學生對此題相當陌生,所得成績最差(見表 1)。理論試題大致上雖也

[表一] 第二十七屆國際化學奧林匹亞我國四位學生的成績一覽表

競 試	題號	占 分	配 分	銀牌(1)	銀牌(2)	銀牌(3)	銅牌(1)	平均配分(%)
理 論 筆 試 (60%)	1	10	17	13	11	11.5	13.5	12.25(72.05)
	2	10	20	8	15	8	8	9.75(48.75)
	3	10	15	13	10	12	6	10.25(68.33)
	4	10	16	13.5	13.5	11	10	12 (75.00)
	5	10	18	12	11	11	11	11.25(62.50)
	6	10	14	13.5	14	11.5	10	12.25(87.50)
	小計	60%		45.06	45.18	39.96	35.44	41.41(69.02)
實 驗 (40%)	1	10	10	9.5	9.5	10	9.5	9.625(96.25)
	2	10	10	4.5	8	8	8	7.125(71.25)
	3	20	20	19.5	17	17.5	14.5	17.125(85.62)
	小計	40%	40	33.5	34.5	35.5	32	33.875(84.69)
總 成 績	100%		78.56	79.69	75.46	67.44	75.285(75.28)	

註：1. 配分係該題題內配分，例如理論筆試第 1 題，題內配分為 17 分，銀牌(1)得其中 13 分。因第一題占總成績 100 分中的 10 分，故實際上銀牌(1)得「占分」10 分中的 7.647 分。

2. 表內所列每題成績係配分，但小計所列者為實際占分(總成績百分中所占的實際分數)。

3. 大會並未公佈學生個人成績，而表內所列成績係在評分仲裁時，當場抄下的。從頒獎時的名次，銀牌(1)的成績應高於銀牌(2)的成績，但表內成績(2)的高於(1)的，應是抄錯。

可分成化學的主要四領域：物化、分析、有機、無機，但多為跨領域的試題，例如無機與物化，無機與生化，高分子與生化，有機立體化學等等，多不是我國高中化學教材的

寫法。據聞這些試題在一年前分發預備題之前已擬訂，然後經過命題小組再三討論，三度降低難度始敲定，不然高中生恐難下筆作答。

我國四位學生的成績一覽如表1，總成績平均為75.28分。有三位學生總成績在75分以上的得了銀牌，另一位學生總成績雖為67分，但在全體163名競賽者中排名第80位，得了銅牌，與去年的得獎數相同。我們的學生今年的表現與往年不同，實驗的得分率(84.69%)比理論筆試(69.02%)的好。兩年前在義大利我們得兩金兩銀，成績第一名時，理論筆試得分率平均高達88.96%，但實驗平均只有55.00%，若與之相比，今年的實驗成績表現不錯，但理論成績的表現比較不理想。以下簡評各試題：

一、理論試題

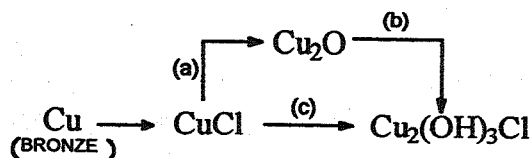
注意：

1. 必須在答案紙正面上作答
2. 鐘鈴響後始可開始
3. 時間總共5小時

$$\begin{aligned} \text{Ar (N)} &= 14.00 \\ \text{Ar (O)} &= 16.00 \\ \text{Ar (Cu)} &= 63.5 \\ \text{Ar (Zn)} &= 65.4 \\ N_A &= 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \\ F &= 96485 \text{ C mol}^{-1} \\ R &= 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

第一題

1. 中國古代黃銅樂器之一「編鐘」，被挖掘出來時，其表面全部布滿銅銹。化學分析結果顯示銅銹含有 CuCl 、 Cu_2O 及 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 。從化學模擬實驗了解銅首先是和水溶液中的 Cl^- 及空氣作用產生 CuCl 。再經由下列兩種不同途徑產生 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ：



下表是有關之莫耳標準吉布士自由能

Species	$\text{Cu}_2\text{O(s)}$	CuO(s)	CuCl(s)	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl(s)}$	$\text{Cl}^-(\text{aq})$	$\text{OH}^-(\text{aq})$	$\text{H}^+(\text{aq})$	$\text{H}_2\text{O(l)}$
$\frac{\Delta_f G_m^\ominus(298\text{K})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	-146	-130	-120	-1338	-131	-157	0	-237

試回答下列問題：

- (i) 寫下(a)、(b)、及(c)之化學反應式，並平衡之。
- (ii) 分別計算(a)、(b)兩個反應之莫耳標準吉布士自由能 $\Delta_r G_m(298\text{K})$?
- (iii) 當溫度 $T = 298\text{K}$ ，氯化氫濃度 $C_{\text{HCl}} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 時，試經由計算，決定在反應(a)的自發反應之方向。

2. 爲了要得到化學動力學參數，經由溫度變化之同一模擬化學實驗可測量到反應(c)的反應速率常數 k_c 。由下列數據回答下列問題：

$T(^{\circ}\text{C})$	25	40
$k_c (\text{mol dm}^{-3}\text{s}^{-1})$	1.29×10^{-4}	2.50×10^{-4}

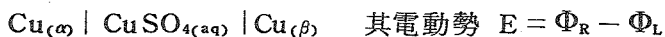
- (i) 針對化學反應(c)試寫出計算活化能所需要的公式，並且計算其活化能的值。
- (ii) 對化學反應(c)而言其整體的化學反應的級數爲何？
- (iii) 若已知化學反應(c)中的反應速率決定步驟是最簡單的單層吸附，亦即只有單層的 $\text{O}_{2(g)}$ 分子吸附在 CuCl 固體上。此異相吸附覆蓋率可經由蘭牟而等溫式求得：

$$\theta_i = \frac{b_i P_i}{1 + \sum_i b_i P_i}$$

式中 θ_i 是覆蓋率， b_i 是吸附係數， P_i 爲第 i 種吸附氣體之分壓。試求異相吸附反應(c)之速率式。並分別寫下在何種條件下是一級及零級反應。

3. 將一銅片分割成兩半，其中一半稱之爲 $\text{Cu}_{(\alpha)}$ ，另外一半稱之爲 $\text{Cu}_{(\beta)}$ 。如果 $\text{Cu}_{(\alpha)}$ 經鎚打，而 $\text{Cu}_{(\beta)}$ 保持原狀，則 $\text{Cu}_{(\alpha)}$ 與 $\text{Cu}_{(\beta)}$ 之熱力學性質會有所不同。

- (i) 有關 $\text{Cu}_{(\alpha)}$ 與 $\text{Cu}_{(\beta)}$ 所組成之電池設計如下



式中 Φ_R 及 Φ_L 分別爲右邊及左邊電極之電位（即半電池電位）。在答案紙選擇正確之 E 值（正或負值）並用熱力學的觀念來解釋你的選擇。

- (ii) 寫出此電池之全反應？

4. 在一個 $\text{Cu} - \text{Zn}$ 合金中， Cu 與 Zn 之莫耳分率分別爲 0.75 與 0.25。此一合金之結構與純銅相同，但是鋅原子隨機性取代某些銅原子（每一原子位置發現 Cu 或 Zn 原子的機率正比於 Cu 或 Zn 在合金中的組成量）。依此觀念，此合金之組成爲 $\text{Cu}_{0.75} \text{Zn}_{0.25}$ 。從 X-ray 繞射實驗分析在合金中原子之排列爲面心立方最密堆積。合金之密度爲 $d = 8.51 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。試求在合金中原子之平均半徑。

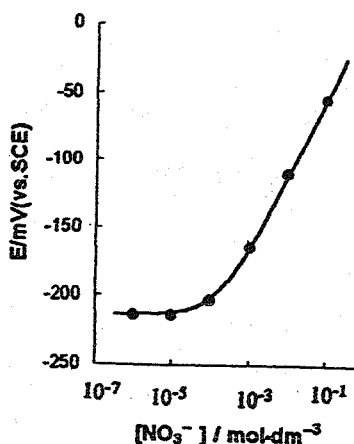
$$A_r(\text{Cu}) = 63.5, \quad A_r(\text{Zn}) = 65.4.$$

$$d(\text{alloy}) = 8.51 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3} \quad N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

第二題

爲了掌握乳漿（酪農副產品）的品質，可以用離子選擇電極（ion selected electrode）來監視乳漿中的 NO_3^- 離子濃度。一般地說，每升乳漿含有 65 毫克的 NO_3^- 離子。

1. 右圖是 NO_3^- 離子選擇電極的校準曲線（calibration curve），得自於一系列的標準硝酸鹽的酸性溶液，其中 Cl^- 離子濃度爲 $2.6 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 。請判斷在上述條件下，要測定乳漿中的 NO_3^- 濃度是否適當？（原子量：N = 14.00；O = 16.00）



(A) Yes (B) No

2. 電極對於離子 NO_3^- 和共存的干擾離子 X^n 的測量能力的大小可反應在選擇係數上（selective coefficient） $K_{\text{NO}_3^-, \text{X}^n}$ 。離子 NO_3^- 對 Cl^- ， SO_4^{2-} ， ClO_4^- 等離子的選擇係數如下：

$$K_{\text{NO}_3^-, \text{Cl}^-} = \frac{C_{\text{NO}_3^-}}{C_{\text{Cl}^-}} = 4.9 \times 10^{-2}$$

$$K_{\text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}} = \frac{C_{\text{NO}_3^-}}{C_{\text{SO}_4^{2-}}^{1/2}} = 4.1 \times 10^{-5}$$

$$K_{\text{NO}_3^-, \text{ClO}_4^-} = \frac{C_{\text{NO}_3^-}}{C_{\text{ClO}_4^-}} = 1.0 \times 10^{-3}$$

上式中濃度的單位是 mol dm^{-3} 。

當乳漿中含有 $[\text{NO}_3^-] = 1.4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 和 $[\text{Cl}^-] = 1.6 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ 時，爲減少干擾，請計算有多少的 Cl^- 必須從 1 dm^3 的乳漿中除掉，才能使測得 NO_3^- 的濃度的誤差在 1% 之內？根據計算，試從下列的銀鹽中

(A) AgNO_3 (B) Ag_2SO_4 (C) AgClO_4

選擇一個最適當的銀鹽以便符合上面計算的要求。同時計算需要加入銀鹽的量？

$$K_{sp(\text{AgCl})} = 3.2 \times 10^{-10} \quad K_{sp(\text{Ag}_2\text{SO}_4)} = 8.0 \times 10^{-5}$$

- 在 298 K 時採用這種方法來測定 NO_3^- 離子的濃度。測 25.00 cm^3 的試樣溶液，得電極電位 (electrode potential) E 為 -160 mV 。在這個試樣溶液中加 1.00 cm^3 的濃度為 $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ 的 NO_3^- 標準溶液後， E 變為 -130 mV 。試求乳漿中的 NO_3^- 的濃度。($F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$, $R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, 電荷數 $n = 1$)
- 離子 NO_3^- 對 CH_3COO^- 的選擇係數 (selective coefficient) 為 $K_{\text{NO}_3^-, \text{CH}_3\text{COO}^-} = 2.7 \times 10^{-3}$ 。假設在第二小題的試樣溶液中加入 AgCH_3COO ，試求 pH 的上限值 (在此值以下，第二小題的試樣能以同樣小於 1% 的誤差內測定)。

$$K_{sp(\text{AgCH}_3\text{COO})} = 8.0 \times 10^{-3} \quad K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2.2 \times 10^{-5}$$

第三題

1,3-二氫氧基丙酮 (1,3-dihydroxypropanone) 與 2,3-二氫氧基丙醛 (2,3-dihydroxy-propanal) 亦即甘油醛之間會彼此達到平衡。當靜置後甘油醛會自動合環生成一六員環的二聚體 (six-member cyclic dimer)，其分子式為 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 。這個二聚體的紅外線光譜在 1600 至 1800 cm^{-1} 之間沒有吸收，而其分子偶極矩 (dipole moment) 為零。

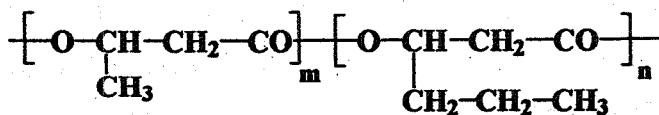
- 繪出由 1,3-二氫氧基丙酮轉換成甘油醛的中間體 (intermediate) 之結構式 (structural formula)。
- 繪出上述甘油醛的費雪投影 (Fischer projection) 結構式，並以 D(+) 與 / 或 L(-) 註明其絕對立體組態 (configuration)。
- 在不考慮其立體化學情況下繪出此二聚體的結構式。
- 以橫臥投影 (Haworth projection) 方式繪出所有具對稱中心 (center of symmetry) 的二聚體之立體異構物 (stereoisomers)。
- 以 R 或 S 標明上題中所有的 Haworth 投影中的每一個掌性碳 (chiral carbon) 的立體組態。

第四題

烷種不同的細菌均可以合成出聚 [(R)-3-氫氧基烷酸] (poly [(R)-3-

hydroxyalkanoic acids})，簡稱PHAs，以作為細胞內儲存碳及能量的物質。

1. 由細菌所合成的聚(3-氫氧基丁酸)，[poly(3-hydroxybutanoic acid)]，簡稱PHB，只含有(R)-HB的重覆單元(repeating unit)；但由高分子化學家所合成出來的聚(3-氫氧基丁酯)，則包括下列四種：
 - 僅含有(R)-HB重覆單元的聚合物；
 - 僅含有(S)-HB重覆單元的聚合物；
 - 同時含有(R)-HB及(S)-HB以交替方式出現重覆單元的聚合物；
 - 同時含有(R)-HB及(S)-HB以無規律方式出現重覆單元的聚合物。請在答案紙上完成此四種不同聚合方式之PHB聚合物的鏈狀結構(chain structure)，並以(R)或(S)註明每一個掌性碳之立體組態。
請標明此四種不同PHB聚合物中何者為無規聚合(atactic)的PHB，交替聚合(syndiotactic)的PHB，及等向聚合(isotactic)的PHBs。
2. 在不考慮立體化學的情況下，試寫出兩個不同種類之單體[一個作為縮合聚合(polycondensation)之單體；另一個作為聚合(condensation)之單體]，此兩個單體可以被用來合成PHB。
3. 聚[(R)-3-氫氧基丁酸]可以藉由在無氮的介質中以醋酸鈉餵食細菌(如 *Alcaligenes eutrophus* 這種細菌)的方式來合成。一般認為在將醋酸根(acetate)轉成PHB的關鍵步驟是：
 - 輔酶A(coenzyme A)活化(activate)醋酸根離子(acetate ion)；
 - 生成一個被輔酶A活化之乙醯乙酯(acetoacetate)亦即3-酮基丁酯(3-oxobutanoate)；
 - 經還原酶的作用將此乙醯乙酯還原成一個被輔酶A活化之3-氫氧基丁酯(3-hydroxybutanoate)單體；
 - 經由聚合酶的作用將此單體聚合成具有特定立體化學(stereochemistry)的聚合物。以箭號及結構式繪出上述反應步驟。在繪結構式時必須使用-S-CoA(或CoA)的簡寫來表示輔酶A。箭號上無需寫上酶的名稱。
4. 假如將醋酸鈉換成丁酸鈉(sodium butanoate)[作為唯一之碳原子的來源]來餵食細菌，其主要產物是一個含有3-氫氧基丁酸及3-氫氧基己酸(3-hydroxyhexanoic acid)的共聚物(copolymer)，其結構如下：



請以箭號及結構式說明上述共聚物是如何生成的。

(注意：生成此種共聚物時需要有兩種不同的單體。

數字 m 及 n 僅用來表示重覆出現的單元之數量，與本題答案無關。換言之，你在作答時可以不寫)

第五題

一氧化氮 (NO) 在人體中有雙重的作用。當 NO 在神經細胞中生成時會破壞細胞。但若在血管的內皮細胞中生成時反而可以使血管舒張而控制血壓。

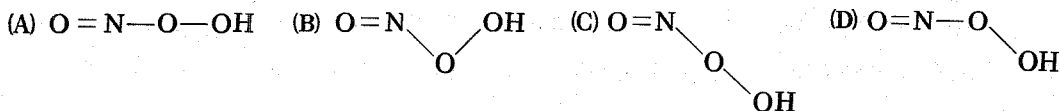
1. 請用下列符號： π 、 σ 、 π^* 、 σ^* 中的一個來表示 NO 分子的 HOMO (highest occupied molecular orbital) 最高佔有軌域，和 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) 最低未佔有軌域。並用 \uparrow 與 \downarrow 的方式來標示出電子在相關軌域中的自旋狀態。
2. 造成血管舒張的原因是由於 NO 能夠配位在血質基 (heme) 的鐵離子上。已知配位後的 NO 和 CO 分子是等電子 (isoelectronic) 的，則下列那一個分子才是真正鐵離子的配位？

(A) NO (B) NO⁺ (C) NO⁻

3. 自由基 $\cdot\text{OH}$ 是造成破壞細胞的主因，而 $\cdot\text{OH}$ 自由基可以由 O_2^- 和 NO 的反應產生：



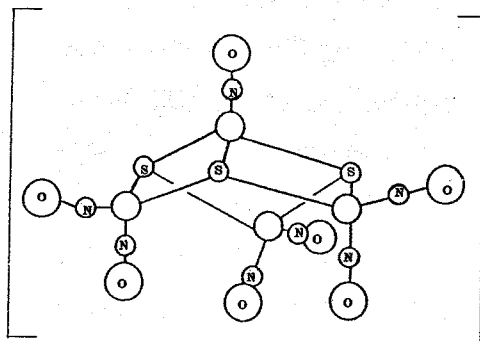
此反應中有一過氧酸的中間產物 ONOOH 生成。試問下列那一個結構才能表示 ONOOH 的正確鍵角？



4. 爲了要保存肉類，可添加亞硝酸鈉 (NaNO₂)，因爲亞硝酸鈉可以產生 NO，而生成的 NO 又可以和分解蛋白質所得的硫和鐵反應而得到 $[\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7]^-$ 。此錯化合物是很好的抑菌劑和防腐劑。經由 X-ray 結晶繞射法得知 $[\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7]^-$ 的結構如下：

(i) 將圖中代表鐵原子的圓圈塗黑，
並由最上方的鐵開始以 Fe(A)、
Fe(B)、Fe(C) 和 Fe(D) 標示
在每一個鐵原子的旁邊。

(ii) 經結構分析的方法可得知鐵的
3d 軌域的電子組態的一些資料。
若已知鐵的平均氧化數是
『-0.5』，請寫出每一個鐵的
氧化態 (oxidation number) ?



(iii) 假設每一個鐵離子均為 sp^3 混成，則每個鐵離子有多少的 3d 電子 (鐵的原子序為 26) 。

5. 當此錯化合物 $[Fe_4S_3(NO)_7]^-$ 被還原時，會產生化合物 $[Fe_2S_2(NO)_4]^{2-}$ 。含有一個環狀的 Fe_2S_2 。

(i) 繪出 $[Fe_2S_2(NO)_4]^{2-}$ 的結構

(ii) 用阿拉伯數字寫出每個鐵的氧化態

(iii) $[Fe_2S_2(NO)_4]^{2-}$ 能再被轉換成 $[Fe_2(SCH_3)_2(NO)_4]^n$ ，此物為致癌物。問上述轉換過程中下列何物必須被加入 $[Fe_2S_2(NO)_4]^{2-}$ 的硫原子上？

(A) CH_3^+ (B) $\cdot CH_3$ (C) CH_3^- ? 同時判斷 n 是多少？

第六題

界面活性劑可以用圖一的模形來代表，其中的圓圈代表極性的一端，為分子的親水端，長方形代表非極性的一端，為分子的疏水端。

1. AOT 是一種界面活性劑，其 IUPAC 的命名為磺酸鈉鹽基丁二酸，1,4-雙-(2-乙基己酯)，(sulfobutanedioic acid, 1,4-bis-(2-ethylhexyl) ester sodium salt)，其組成為 $(C_{20}H_{37}NaO_7S)$ 。

(i) 在答案紙上繪出 AOT 之結構式，儘量將親水部分繪在圓圈內、疏水部分繪在長方形中。

(ii) AOT 為下列何種界面活性劑？

(A) 非離子性的 (B) 陰離子性的

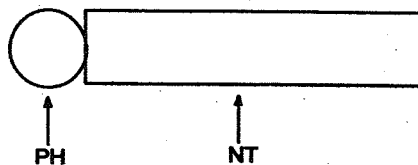


Figure 1

(C)陽離子性的 (D)其它

2. 將含有 50 m mol dm^{-3} 的 AOT 水溶液和異辛烷 (isooctane) 以 1:1 之體積比混合，混合後在異辛烷 (有機層, organic phase) 中，會形成一個可萃取分子的微胞 (micelle) 萃取系統。

(i) 利用圖一中的模形，繪出 10 個 AOT 在有機層 (organic phase) 中所能產生的微胞。

(ii) 在微胞內的空洞中會包入甚麼？寫出其化學式。

3. 現有一水溶液含有下列幾種蛋白質：

protein	molecular weight (M_r)/ 10^4	isoelectric point (PI)
A	1.45	11.1
B	1.37	7.8
C	6.45	4.9
D	6.80	4.9
E	2.40	4.7
F	2.38	0.5

這些蛋白質可利用 AOT 微胞萃取系統來分離。首先調整此溶液之酸鹼度，pH 值到 4.5，此時只有三種蛋白質會被微胞包起來，請問是那三種蛋白質？

4. 在此微胞內之三種蛋白質可根據圖二的流程再將它們分離。

這三種蛋白質可以一步一步的被逐一地趕出微胞而回到水層。首先將微胞內的三個蛋白質填入圖二中最左邊的空格內，並依照萃取分離的順序將蛋白質逐一填入圖二的空格內，並將分離的條件寫在箭頭上。

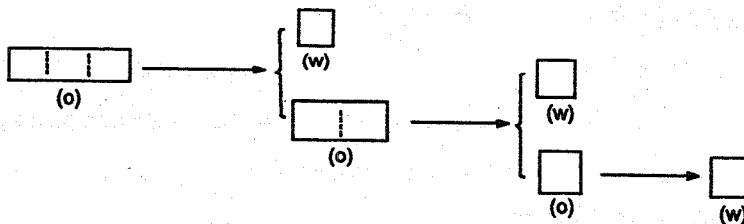


Figure 2

(未完待續)