
第卅八屆 2006 年國際化學奧林匹亞競賽(III)

—理論競賽試題(1)

臺灣代表隊的表現與參考解答、評分標準

臺灣國際化學奧林匹亞競賽委員會

國立臺灣師範大學 化學系

壹、臺灣代表隊的表現

一般理論競賽都約有八題，韓國卻提出 11 題，絕大多數的代隊老師們都覺得題目太多，但是爲了不讓出題老師過於難堪，因此未整題刪除，而在各題間減少小題。試題的討論從下午兩點開始，到 6 點時爲晚餐中斷一小時再繼續，討論一直到夜裡 11 點多才結束。總共進行了將近 9 小時。近十年來理論試題的討論都是分爲兩邊，以加快速度。韓國又併爲一起，以致耗時耗力，我國帶隊老師們在討論結束後，就立刻開始翻譯，熬夜是難免的。

理論競賽大約分三份，由陳建添教授、金必耀教授和張一知教授分頭翻譯，建中陳雅玲老師幫忙輸入電腦，並協助確定高中用語，以免學生誤會題意，最後題目再經不同翻譯人再讀一遍，以確定無誤。等到交翻譯好的試題已是比賽前一晚的晚上 11 點，是全部參賽國中倒數第二國完成。其過程如下：七月五日早上由張一知、金必耀代表與理論試題作者晤談，並於下午 2 點開協調會，建議理論試題的修改與評分的準則。此次理論題目的份量明顯較往年來的重，學生很難能在 5 小時內

完成，因此下午的會議的重心，便放在如何將理論試題修改與刪減，最後版本大約縮減了四分之一的試題。七月六日 8 點就開始由教練團對論試題做正式的翻譯，一路進行至晚上 10 點才做正式的完稿整合。由此可知教練團的辛苦，光是翻譯的工作時間便有 24 小時之多，更不用講其它的協調與後續的爭取合理評分工作。隔天開始翻譯理論試題，六日學生進行測驗。另一個重頭戲試七月八日的成績仲裁，我國在七日便已經拿到我們同學所做的答案，大家做了適當的分工，金教授負責物化與一些偏分析計算的題目之檢查，我們的同學在物化題目上的整體表現相當不錯，當然還是有在一些非常容易的問題上犯了一些小錯誤，這可能是太緊張之故。八日的成績仲裁，根據所做的解答，與改考卷的韓國作者據理力爭，爭得不少分數。

理論競賽結束後，帶隊老師和選手學生們在晚上有一短暫的會面。會中得知實作不甚理想，同時也知道，在忙碌中，翻譯仍有一點小小的錯誤。因爲成績可以仲裁，所以我國老師們必須全力爲學生爭取分數。國際化學奧林匹亞競賽是規定不能

有雙重扣分的行為，但是若是計算方式不同，主辦國的出題教授可能沒辦法詳細看完完整的計算過程，此時就要靠教練將學生的答案仔細看過，並依照部分給分之原則評分，當成績仲裁時才可以向出題教練據理力爭。今年也不例外，最常見的問題是當同學們的作答方式和出題教授預計不同，此時是最容易被扣分。我國今年因為準備充分，要回許多不該扣的分數。

理論試題重點評析：七月九日在 8 點開始成績仲裁會議，除了實作由 1 名南韓教授全包外，每 1 題都依指定時段由該出題作者與各國代表協調仲裁：第一小題是有關理想氣體的亞佛加厥常數的計算，亞佛加厥數有許多的方法估算，這個問題利用布朗運動現象，直接將實驗所量得的水滴微粒平均速率在題幹中給出，然後告訴學生平衡體系必須滿足能量均分原理，以及造成水滴不斷進行無規運動的氫氣之比熱。考生由此可以得到亞佛加厥數，這是比較簡單的題目。第二題，氫氣的偵測。這一題考氫原子光譜，以及黑體輻射中的維恩定律，還包括一些簡單的計量計算。只要題目讀得仔細，弄懂題目在問什麼，也算較容易的題目。我國的選手在這一題，犯了許多沒弄清題意的小錯誤。第三題，星際化學。這一題考催化反應動力學，利用題目所給之活化能與阿崙尼士 (Arrhenius) 定律，可以求得在表面，不同溫度下跳躍速率常數的關連，從而得出在某一位置的平均停留時間 (或是生命期)。進一步也可以得到在催化金屬上，由一個位

置移動到另一位置所需之時間。第二與第三小題考學生有關熱力學與熱化學，並進一步問考生能量轉換的效率問題。熱化學計算比較容易，考生容易出錯的地方在能量轉換效率。題目問燃料電池與熱機的效率，題幹中已經清楚給出熱機的效率與熱源的溫度間的關連，因此考生所必須掌握的概念是，即在定壓下化學反應的反應焓與反應自由能的差異，才能正確地回答此題。我國的選手對於反應自由能是此反應所能產生最大可能之非膨脹壓縮功，都有正確的認識，因此燃料電池所能產生最大的電功自然是反應之自由能。但是熱機所能產生之最大功是 $(1-T_{\text{cold}}/T_{\text{hot}}) Q$ ，其中的 Q 是對熱機的熱輸入。這裡的熱能來自氫的燃燒，定壓下，等於是反應焓 $\Delta_r H$ 。常犯的錯誤是以為熱機的最大功是 $(1-T_{\text{cold}}/T_{\text{hot}}) \Delta_r G$ 。第九題光蝕刻 9-1-3 中 nitrene 與乙烯的反應的兩個答案中，另外一個答案欠缺完整性，第 2 個答案 1 級氨的 enamine 應該很快會經互變異構化轉換成 imine，我們學生的答案是較為正確的 imine，但是作者不但判為 0 分，也不願意更正，有護短之嫌與不公平之處；經過我非常激進的抗爭與協調，他才讓步。此外 9-2-2 ketene 的 Lewis 結構的改分方式也需斟酌，我國有 1 位學生的答案，雖其右邊是較為不常畫的 Lewis 結構，不過不論在 ketene 的化學活性行為，以及學生對於 diazoacetaldehyde 重排的理解認知上，都應該要給予一半的分數。成績仲裁委員到最後仍然未作更正，實在令人遺憾。第四次

國際裁判團會議則因為實作成績仲裁委員的固執與欠缺效率的情況下，延至晚上 9 點半才開始。

我國四位選手各大題，連同實作與最後總成績列如表 1，而 254 參賽同學理論與總成績統計如圖 1 與圖 2。

9-2-2 ketene 的 Lewis 結構，我國一位選手的答案：

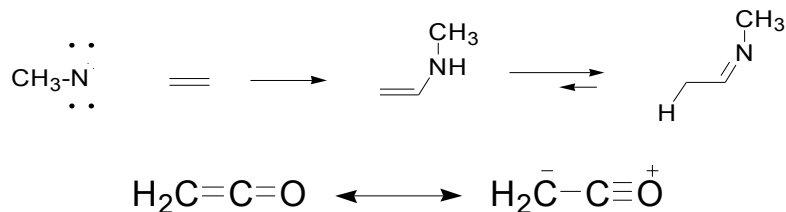


表 1：第 38 屆 2006 年國際化學奧林匹亞競賽台灣代表隊理論試題成績一覽表

理論試題(60%)					
學生代號		TPE-S1	TPE-S2	TPE-S3	TPE-S4
題號	配分	得分			
1	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
2	5.00	5.00	4.65	5.00	4.25
3	5.00	5.00	5.00	5.00	4.25
4	5.00	3.38	4.38	3.78	5.00
5	5.00	3.33	4.17	5.00	3.75
6	5.00	4.29	4.41	4.41	3.12
7	4.00	3.75	4.00	3.00	3.75
8	5.00	4.65	5.00	4.50	5.00
9	5.00	4.25	4.25	4.79	3.63
10	9.00	5.54	8.72	8.45	7.62
11	7.00	6.86	6.69	5.99	6.69
60%總分	60.00	51.05	56.26	54.92	52.04
實得總分(+ 40%實作)					
總分	100.00	69.58(4)	89.77(1)	73.93(3)	80.46(2)
獎牌 (名次/254)		銀(32)	金(2) (最佳實作)	金(20)	金(8)

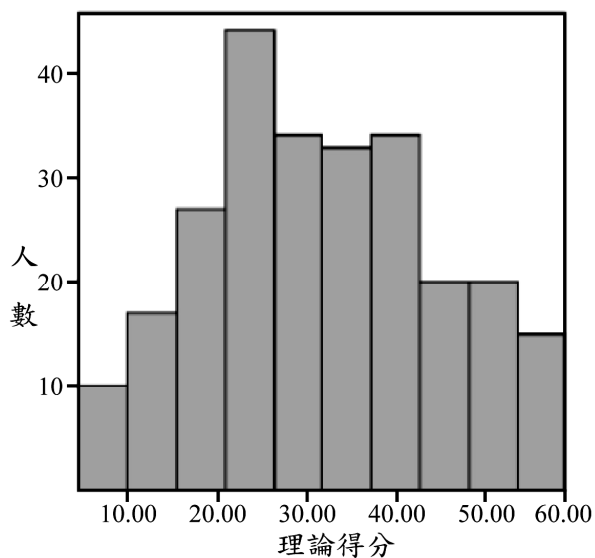


圖 1、理論成績統計

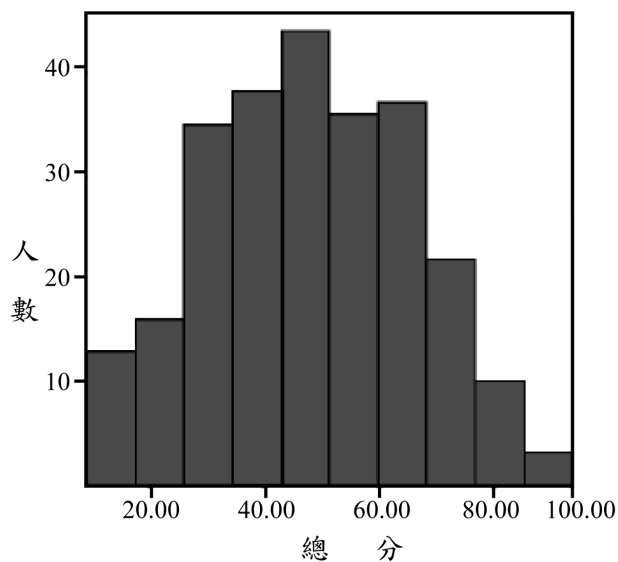


圖 2、總成績統計

整體而言，主辦國韓國在此次理論試題的設計上，的確費了許多心思，設計的理念是圍繞在此次競賽所揭櫫的主題上，「Chemistry for life, Chemistry for better life」。因此題目一開始就從宇宙宏觀的角度出發，延伸至簡單分子的形成，最終到達與人類息息相關，複雜的生物化學過程，顯示出化學對人類文明的重要性。同樣的概念其實早已反應在準備題上。可惜的是，題目的份量太重，不可能在考試時間內寫完所有的題目，因此在理論試題的

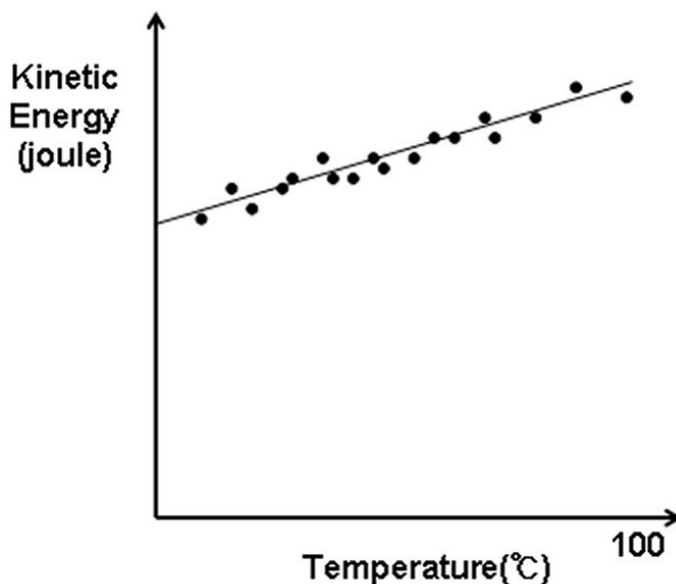
討論會上，共刪去了大約三到四分之一的題目，包括許多較困難的問題。令人比較訝異的是，我們的同學在酸鹼計算問題，似乎表現的不理想，這類問題，通常台灣優秀的高中生，都一定會做，可能是在訓練營中，太過強調高等化學之介紹，而忽略基本分析化學的訓練。八日的成績仲裁，根據所做的解答，與改考卷的韓國作者據理力爭，爭得不少分數。事後觀之，我們的總分比韓國對略高 0.71，可說全拜仲裁之效。

貳、試題、參考解答、評分標準與國際成績統計

1. 亞佛加厥數 (5 分)

現有相同大小之球形水滴分散於氫氣之中。實驗發現在 27°C 時，每一水滴的直徑為 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ (微米)，並且與氫氣不斷進行碰撞，形成一個熱平衡系統。假設水滴彼此間不會發生碰撞。在 27°C 時，這些水滴的平均速率為 0.50 cm/s 。水滴的密度為 1.0 g/cm^3 。

- 1-1. 計算水滴在 27°C 時的平均動能 ($mv^2/2$)。球體的體積為 $(4/3)\pi r^3$ ， r 是其半徑。若溫度改變，水滴大小與速率也會跟著改變。實驗發現在 0°C 到 100°C 之間，水滴的平均動能 Kinetic Energy 隨溫度呈線性的變化，如下圖所示。假定低於 0°C 一直到絕對零度，此線性關係仍然適用。



當系統處於熱平衡，不論粒子大小為何，其平均動能皆相同(此即所謂的均分原理，equipartition theorem)。氫氣的定容比熱為 $0.31\text{ J g}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，原子量為 40。

- 1-2. 在不用到理想氣體定律、氣體常數與波茲曼常數的條件下，計算亞佛加厥數的大小。

1-1.

水滴的質量：

$$m = V \rho = [(4/3) \pi r^3] \rho = (4/3) \pi (0.5 \times 10^{-6} \text{ m})^3 (1.0 \text{ g/cm}^3) \\ = 5.2 \times 10^{-16} \text{ kg}$$

⇒ 10 分

27°C 的平均動能：

$$\text{KE} = mv^2/2 = (5.2 \times 10^{-16} \text{ kg}) (0.51 \times 10^{-2} \text{ m/s})^2/2 \\ = 6.9 \times 10^{-21} \text{ kgm}^2/\text{s}^2 = \underline{6.9 \times 10^{-21} \text{ J}}$$

⇒ 15 分

1-2.

氫氣原子的平均動能和水滴相同

而動能在 -273 °C 時為 0

由圖示中可知氫氣原子的動能與溫度為線性關係：KE = aT (absolute temperature)

$$a = \text{KE}/T = 6.9 \times 10^{-21} \text{ J}/(27+273\text{K}) = 2.3 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

⇒ 25 分

S: 氫氣的比熱 N: 1 克氫氣所佔有的原子數目

$$S = 0.31 \text{ J/g K} = a \times N$$

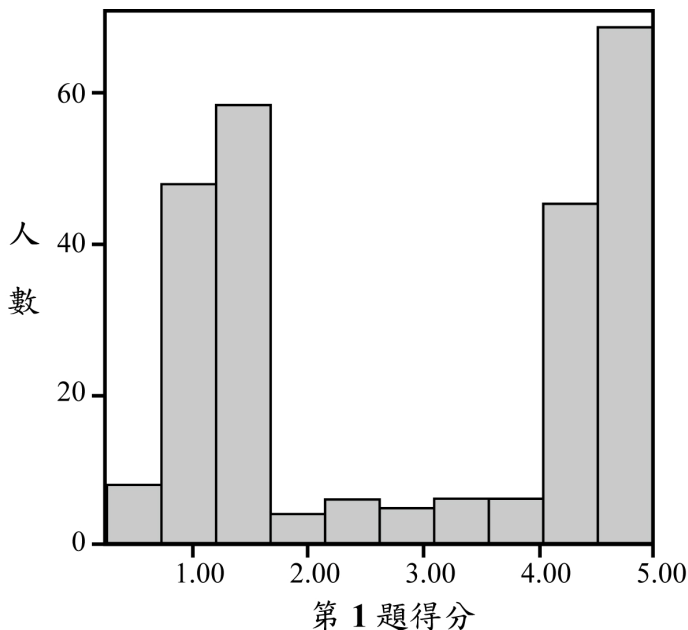
$$N = S/a = (0.31 \text{ J/g K}) / (2.3 \times 10^{-23} \text{ J/K}) = 1.4 \times 10^{22}$$

⇒ 30 分

亞佛加厥數 (N_A): 40 克氫氣所佔有的原子數目

$$N_A = (40)(1.4 \times 10^{22}) = \underline{5.6 \times 10^{23}}$$

⇒ 20 分



2. 氫氣的偵測 (5 分)

氫充滿於宇宙之間。宇宙中的生命是建構在氫的上面。

2-1. 宇宙中約有 10^{23} 個恆星。假定這些恆星與我們的太陽相似（半徑：700,000 公里；密度： 1.4 g/cm^3 ；總質量中氫佔 $3/4$ ，氦佔 $1/4$ ）。估算宇宙所有恆星中所含質子的總數，只須一位有效數字。在西元 1920 年，Cecilia Payne 從恆星的光譜分析中發現，氫是大多數恆星中最豐沛的元素。

2-2. 氫原子的電子能階的能量為 $-C/n^2$ (n 為主量子數， C 為一常數)。能量為零時，代表電子與質子分離的無限遠。若是要偵測 $n=2 \rightarrow n=3$ 的躍遷(即 Balmer 系列中 656.3nm 的譜線)，氫原子基態中的電子必須先被激發到 $n=2$ 的狀態。由上述數據，計算 $n=1 \rightarrow n=2$ 的星光吸收譜線的波長，單位用 nm。

2-3. 在定溫下，黑體輻射最強處之波長 (λ) 與其溫度 (T) 符合 $\lambda T = 2.9 \times 10^{-3} \text{ m K}$ 之關係，此即 Wien 定律。現有一恆星所發射的黑體輻射最強處之波長，正好對應到氫原子的 $n=1 \rightarrow n=2$ 之激發能量，利用 Wien 定律，計算此恆星的表面溫度。

由於質子與電子磁矩的作用，氫的基態分裂為兩條精細的能階 (hyperfine levels)。在西元 1951 年，Purcell 發現一條頻率為 1420 MHz 的譜線，是來自星際空間中的氫之精細能階間的躍遷。

2-4. 在星際空間中的氫原子不同於電子能階間的躍遷，是無法被星光所激發。但是，宇宙背景輻射，相當於是 2.7 K 的黑體輻射，卻可以導致精細能階間的躍遷。某一黑體的最大輻射強度對應到 1420 MHz 的躍遷，計算此黑體的溫度。

2-5. Wien 利用極低壓的氫氣放電產生氫離子，並且決定其荷質比(e/m)，此值在當時所測量的各種氣體中是最高的。在西元 1919 年，拉塞福用 α 粒子撞擊氮，觀察到所放射出來的帶正電粒子 ($^{14}\text{N} + ^4\text{He} \rightarrow (\quad) + ^1\text{H}$)，恰為 Wien 所觀察到的氫離子。拉塞福將此種粒子命名為“質子”。在答案卷的括弧內填入你的答案。

2-1.

$$\text{星球的質量} = (4/3)(3.1)(7 \times 10^8 \text{ m})^3 (1.4 \text{ g}/10^{-6} \text{ m}^3) = 2 \times 10^{33} \text{ g}$$

$$\text{星球中質子的質量} = (2 \times 10^{33} \text{ g})(3/4 + 1/8) = 1.8 \times 10^{33} \text{ g}$$

$$\text{星球中質子的數目} = (1.8 \times 10^{33} \text{ g})(6 \times 10^{23} \text{ g}) = 1 \times 10^{57}$$

$$\text{宇宙中星球質子的數目} = (1 \times 10^{57})(10^{23}) = \underline{1 \times 10^{80}}$$

⇒ 30 分

計分原則：

Volume = (4/3)(3.14)半徑³×密度; 4 分 1 莫耳 = 6×10^{23} ; 4 分

宇宙中質子的總數 = 星球中質子的數目 $\times 10^{23}$; 2 分

由氫氣而來的質量片斷 = (3/4)(1/1); 5 分

由氮氣而來的質量片斷 = (1/4)(2/4); 10 分

2-2.

$$\Delta E(2 \rightarrow 3) = C(1/4 - 1/9) = 0.1389 \text{ C}$$

$$\lambda(2 \rightarrow 3) = 656.3 \text{ nm}$$

$$\Delta E(1 \rightarrow 2) = C(1/1 - 1/4) = 0.75 \text{ C}$$

$$\lambda(1 \rightarrow 2) = (656.3)(0.1389/0.75) = 121.5 \text{ nm}$$

⇒ 30 分

◎直接使用雷德堡常數不扣分。如果使用不同的單位則扣 15 分(Hz, etc.)

2-3.

$$T = (2.9 \times 10^{-3} \text{ m K}) / 1.215 \times 10^{-7} \text{ m} = 2.4 \times 10^4 \text{ K}$$

⇒ 10 分

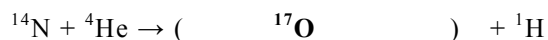
2-4.

$$\lambda = 3 \times 10^8 \text{ m} / 1.42 \times 10^9 = 0.21 \text{ m}$$

$$T = (2.9 \times 10^{-3} \text{ m K}) / 0.21 \text{ m} = 0.014 \text{ K}$$

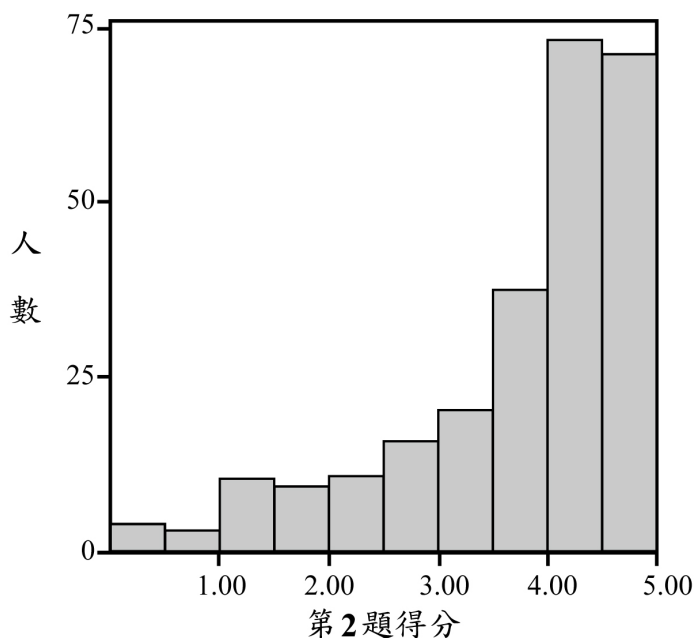
⇒ 20 分

2-5.



⇒ 10 分

O-17 及 $^{17}_8\text{O}$ 的寫法也可以



3. 星際化學 (5 分)

一般認為早期星際間的化學現象可能是地球生命起源的前奏曲。分子可在星際空間中，經由灰塵微粒的表面之非均相反應而形成，通常稱這些微粒為星際間的冰粒(IIGs)。想像 H 與 C 原子在 IIG 的表面反應，然後形成 CH。產物 CH 有可能直接從表面脫附，或著進一步透過在表面上的移動，與其他吸附的氫原子反應而形成 CH₂或是 CH₃等物質。這些吸附分子根據它們跳躍時的能量，可能永久地離開表面（脫附，desorption）或是回到表面上新的位置（遷移，migration）。脫附與遷移速率都符合 Arrhenius 公式， $k = A \exp(-E/RT)$ ，其中 k 的是脫附或是遷移的速率常數， A 是跳躍頻率， E 則是此兩過程所對應的活化能。

3-1. CH 從 IIG 的表面脫附是一級動力學過程。計算在溫度 20 K 時，CH 在 IIG 表面的平均停留時間（生命期）。假定 $A = 1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ 及 $E_{\text{des}} = 12 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

3-2. 計算某一個 CH 基團，從其初始位置透過逐步在表面跳躍，移動到 IIG 的另一面所需之最短時間。假設表面遷移的活化能(E_{mig}) 為 6 kJ mol^{-1} ，而且 IIG 為一個半徑為 $0.1 \mu\text{m}$ 之球體。每一次表面遷移使得此基團朝向另一面前進 0.3 nm 。寫下你的計算過程，並從下列(a)-(e)選項中，挑出你的答案

- (a) $t \leq 1 \text{ day}$ (b) $10 \text{ day} \leq t \leq 10^2 \text{ yr}$ (c) $10^3 \text{ yr} \leq t \leq 10^6 \text{ yr}$
 (d) $10^7 \text{ yr} \leq t \leq 10^{10} \text{ yr}$ (e) $t \geq 10^{11} \text{ yr}$

3-3. 考慮 CO 與 H₂ 結合為 H₂CO 的反應，有金屬催化下的活化能為 20 kJ mol^{-1} 。溫度為 300 K 時，在每一個金屬催化點上每秒鐘可產生 1 個甲醛分子。如果反應發生在溫度 20 K 時，估算每個金屬催化點上甲醛分子的生成速率，單位須用：甲醛分子數/金屬催化點/年。

3-4. 下列三個有關星際化學的敘述：

- (a) 大部分的 CH 基團透過表面遷移，在碰到其他反應物之前，就已脫附。
 (b) 在星際空間中，IIGs 可以幫助簡單分子變成複雜分子。
 (c) 在宇宙的整個年齡中 ($1 \times 10^{10} \text{ yr}$)，若要在 IIG (20 K) 表面有明顯的反應發生，此反應的活化能必須非常小。

從下列選單中，選出正確敘述的組合，並在答案卷中圈出。

- (a) (b) (c) (a, b) (a, c) (b, c) (a, b, c)

3-1. $k_{\text{des}} = A \exp(-E_{\text{des}}/RT)$

$= (1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1})(5 \times 10^{-32}) = 5 \times 10^{-20} \text{ s}^{-1} \text{ at } T = 20 \text{ K}$

$\Rightarrow 10 \text{ 分}$

表面停留時間, $\tau_{\text{residence}} = 1 / k_{\text{des}} = 2 \times 10^{19} \text{ s} = 6 \times 10^{11} \text{ yr}$

$\Rightarrow 20 \text{ 分}$

($\tau_{\text{half-life}}$ 全部得分的寫法 $= \ln 2 / k_{\text{des}} = 1 \times 10^{19} \text{ s} = 4 \times 10^{11} \text{ yr}$)

平均停留時間 (生命期) $= 2 \times 10^{19} \text{ s}$

3-2.

分子遷移距離: $x = \pi r = 300 \text{ nm}$.

$$k_{\text{mig}} = A \exp(-E_{\text{mig}}/RT)$$

$$= (1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1})(2 \times 10^{-16}) = 2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad \text{at } T = 20 \text{ K} \quad \Rightarrow \quad 5 \text{ 分}$$

跳躍所需的平均時間, $\tau = 1 / k_{\text{mig}} = 5 \times 10^3 \text{ s}$

移動 300 nm 所需的時間

$$= (300 \text{ nm} / 0.3 \text{ nm}) \text{ jumps} \times (5 \times 10^3 \text{ s/jump}) = 5 \times 10^6 \text{ s} = \underline{50 \text{ 天}} \quad \Rightarrow \quad 15 \text{ 分}$$

(使用 random-walk model 進行計算也得滿分 例如：

$$t = \tau (x/d)^2 = 5 \times 10^9 \text{ s} = 160 \text{ yr.} \quad \text{The answer is still (b).} \quad \Rightarrow \quad 10 \text{ 分}$$

(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
-----	------------	-----	-----	-----

3-3.

$$k(20 \text{ K}) / k(300 \text{ K}) = \exp[(E/R) (1/T_1 - 1/T_2)] = e^{-112} = \sim 10^{-49} \dots \text{所給予的反應方程式}$$

$\Rightarrow \quad 15 \text{ 分}$

$$\text{在 } 20 \text{ K 時甲醛生產速率} = \sim 10^{-49} \text{ molecule/site/s} = \sim 10^{-42} \text{ molecule/site/yr}$$

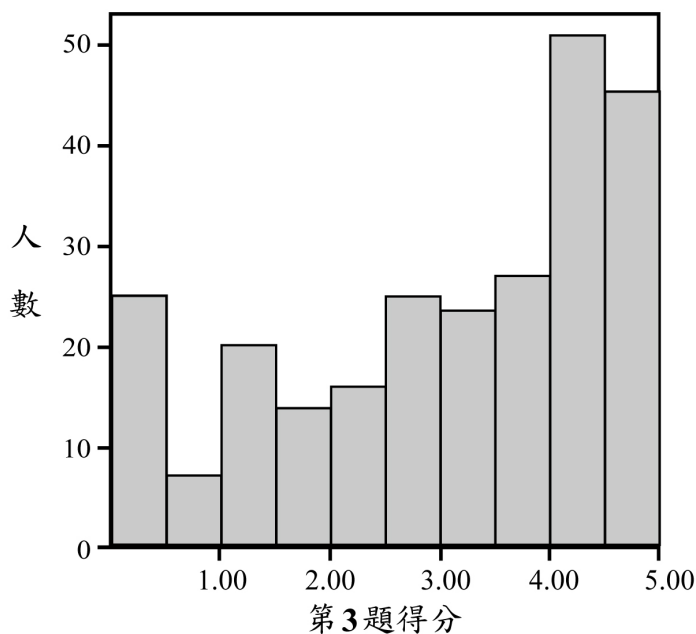
$\Rightarrow \quad 10 \text{ 分}$

(此反應在 $(1 \times 10^{10} \text{ yr})$ 之間都不會發生)

速率 = $10^{-42} \text{ molecules/site/yr}$

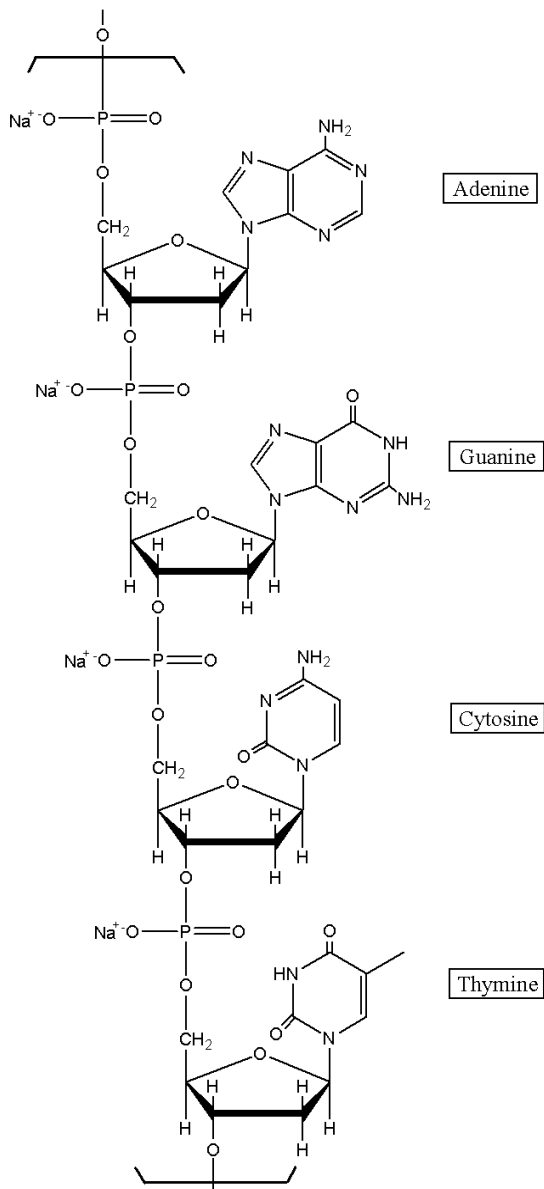
3-4. 圈選一個

(a) (b) (c) (a, b) (a, c) **(b, c)** (a, b, c) $\Rightarrow \quad (15 \text{ 分, 選錯為 } 0 \text{ 分})$



4. DNA 化學 (5 分)

4-1. Oswald Avery 在 1944 年分離出一遺傳物質，並由元素分析得知它是去氧核糖核酸的鈉鹽。一段 DNA，式量為 1323.72，顯示如下：



假設每一個鹼基都會在 DNA 中平均出現，寫出相對每一個磷 (P) 會有幾個氫 (H)，並計算 H 的重量百分比，需有三位有效數字。

Chargaff 由 DNA 中萃取出個別的鹼基，並由 UV 的吸收光譜來決定它們的濃度。Chargaff 發現下列的莫耳比例關係：

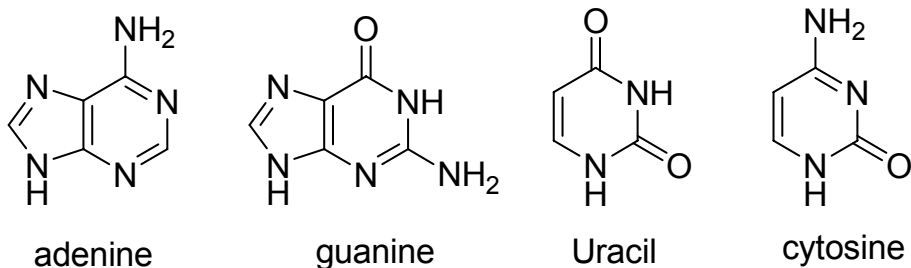
$$\begin{aligned} \text{A:G} &= 1.43:1; & \text{T:C} &= 1.43:1 \\ \text{A:T} &= 1.02:1; & \text{G:C} &= 1.01:1 \end{aligned}$$

Chargaff 的發現暗示鹼基在 DNA 中可能是成對的。

畫出 DNA 裡的鹼基配對，一定要標出氫鍵。醣基和磷酸都不需畫出。

4-2. DNA 不按正常配對時，可能會發生突變。**畫出**任意三種可能的不正常配對。

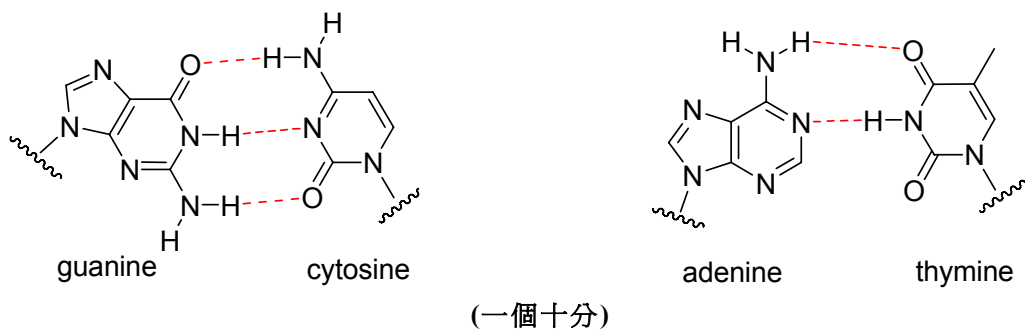
4-3. 在實驗室中可模仿地球在有生命之前的大氣組成，有 HCN、NH₃ 和 H₂O，這些物質確實可以合成出鹼基。在答案紙上**寫出**合成下列鹼基所須最少 HCN 和 H₂O 的分子數目。



4-1.

	H	P	
原子的數目	(11.3)	1	⇒ 10 分
理論的重量百分比 %	(3.43)		⇒ 10 分

4-2.



4-3. 每一個 7 分，三個 20 分

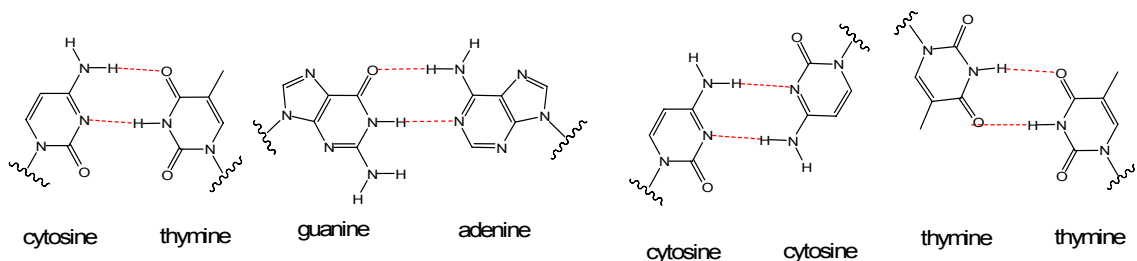


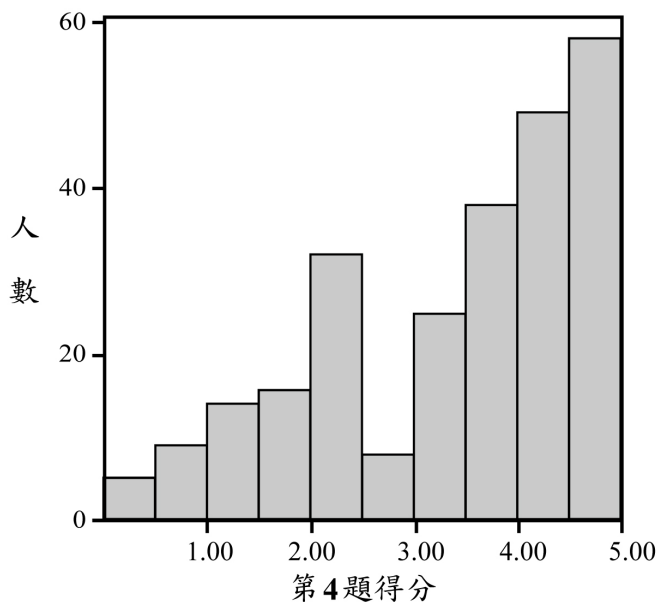
Diagram illustrating base pairing between nucleotides:

Top row: guanine (left) pairs with thymine (right) via two hydrogen bonds (indicated by red dashed lines). cytosine (left) pairs with adenine (right) via three hydrogen bonds. thymine (left) pairs with thymine (right) via two hydrogen bonds.

Bottom row: guanine (left) pairs with guanine (right) via three hydrogen bonds. adenine (left) pairs with adenine (right) via two hydrogen bonds.

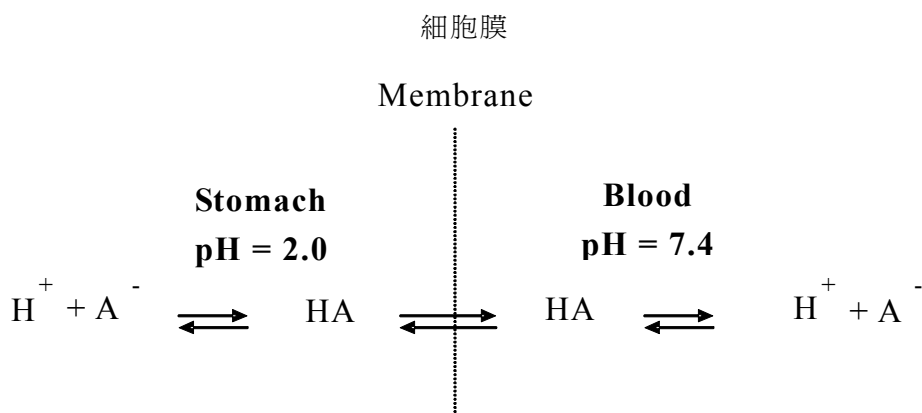
4-4. 每一空格 2.5 分

	adenine	guanine	Uracil	cytosine
HCN	(5)	(5)	(4)	(4)
H ₂ O	(0)	(1)	(2)	(1)



5. Acid-Base 化學 (5 分)

- 5-1. 計算在 $1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$ 的硫酸溶液中 $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{OH}^-]$ 、 $[\text{HSO}_4^-]$ 和 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 的濃度。
($K_w = 1.0 \times 10^{-14}$, $K_2 = 1.2 \times 10^{-2}$ at 25°C) 答案要有兩位有效數字。
- 5-2. 計算需要多少體積的 0.80 M 之 NaOH 溶液，加到 250 mL 含 3.48 mL 的濃磷酸裡，才能使它成為 $\text{pH} = 7.4$ 的緩衝溶液。(濃磷酸溶液為 85% (重量百分)，密度 1.69 g/mL ; F.W. = 98.00)，($\text{pK}_1 = 2.15$, $\text{pK}_2 = 7.20$, $\text{pK}_3 = 12.44$) 答案須有三位有效數字。
- 5-3. 藥物的效應是和它是否能穿透細胞膜滲入血管內有關。



假設一弱酸的藥物之離子 A^- 是不能穿透細胞膜，但 HA 可以，如上圖。再假設 HA 在細胞膜兩邊的濃度是一樣的。計算柳酸 ($\text{HA} + \text{A}^-$) 在血液中和胃中的比值。(柳酸 $\text{pK} = 3.52$)

5-1. (20 分)

1st 完全游離: $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$

$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0$

2nd 游離: $[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HSO}_4^-] = K_2 = 1.2 \times 10^{-2}$ (1)

質量平衡: $[\text{H}_2\text{SO}_4] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-7}$ (2)

電荷平衡: $[\text{H}^+] = [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-]$ (3)

稀釋後游離增加的程度: $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0$

假設 $[\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 \times 10^{-7}$

From (1), $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HSO}_4^-] = 6 \times 10^4$ (2^{nd} 游離接近完全)

$$[\text{HSO}_4^-] = 0$$

From (2), $[\text{SO}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-7} \Rightarrow 5 \text{ 分}$

From (3), $[\text{H}^+] = (2 \times 10^{-7}) + 10^{-14}/[\text{H}^+]$

$$[\text{H}^+] = 2.4 \times 10^{-7} \quad (\text{pH} = 6.6) \Rightarrow 8 \text{ 分}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-14}/(2.4 \times 10^{-7}) = 4.1 \times 10^{-8} \Rightarrow 2 \text{ 分}$$

From (1), $[\text{HSO}_4^-] = [\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]/K_2$

$$= (2.4 \times 10^{-7})(1.0 \times 10^{-7})/(1.2 \times 10^{-2}) = 2.0 \times 10^{-12} \Rightarrow 5 \text{ 分}$$

確認電荷平衡: $2.4 \times 10^{-7} \approx (2.0 \times 10^{-12}) + 2(1.0 \times 10^{-7}) + (4.1 \times 10^{-8})$

確認質量平衡: $0 + 2.0 \times 10^{-12} + 1.0 \times 10^{-7} \approx 1.0 \times 10^{-7}$

物種	濃度
HSO_4^-	2.0×10^{-12}
SO_4^{2-}	1.0×10^{-7}
H^+	2.4×10^{-7}
OH^-	4.1×10^{-8}

5-2. (20 分)

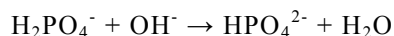
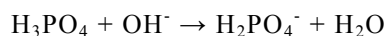
$$\text{mmol H}_3\text{PO}_4 = 0.85 \times 3.48 \text{ mL} \times 1.69 \text{ g/mL} \times 1 \text{ mol/98.00 g} \times 1000 = 51.0 \Rightarrow 5 \text{ 分}$$

所求的 pH 需要 $\text{p}K_2$.

A H_2PO_4^- 與 HPO_4^{2-} 1:1 混合物的 $\text{pH} = \text{p}K_2 = 7.20$.

若 pH 的值為 7.40, 則 HPO_4^{2-} 要比 H_2PO_4^- 更多

我們需要增加 NaOH 來轉換 H_3PO_4 為 H_2PO_4^- 以得到正確數量的 H_2PO_4^- 及 HPO_4^{2-}



$$\text{NaOH 總共需要的體積: } 51.0 \text{ mmol} / 0.80 \text{ M} = 63.75 \text{ mL} \Rightarrow 5 \text{ 分}$$

爲了得到所需的 pH 值：



初 mmol

51.0

X

0

末 mmol

51.0-x

0

X

$$\text{pH} = \text{p}K_2 + \log [\text{HPO}_4^{2-}] / [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$$

$$7.40 = 7.20 + \log \{x / (51.0 - x)\}; x = 31.27 \text{ mmol}$$

⇒ 5 分

NaOH 所需的體積為：

$$31.27 \text{ mmol} / 0.80 \text{ M} = 39.09 \text{ mL}$$

NaOH 的所有體積 = 63.75 + 39.09 = 102.84 mL, 103 mL

⇒ 5 分

0.80 M NaOH 添加的體積 (mL)	103 mL
------------------------	--------

5-3. (20 分)

$$pK = 3.52 \qquad pH = pK_a + \log ([A^-]/[HA]) \qquad [A^-]/[HA] = 10^{(pH-pK_a)} \Rightarrow 5 \text{ 分}$$

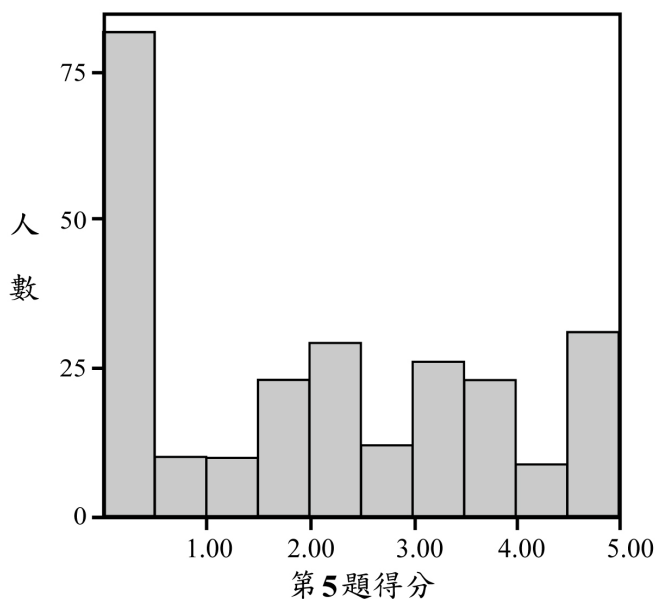
血液中, $\text{pH}=7.40$, $[\text{A}^-]/[\text{HA}] = 10^{(7.40-3.52)} = 7586$ 所有的 $\text{ASA} = 7586 + 1 = 7587 \Rightarrow 5$ 分

在胃裡, $\text{pH} = 2.00$, $[\text{A}^-]/[\text{HA}] = 10^{(2.00-3.52)} = 3.02 \times 10^{-2}$

所有的 $ASA = 1 + 3.02 \times 10^{-2} = 1.03 \quad \Rightarrow \quad 5 \text{分}$

柳酸在血液中及胃中的比例 = $7587/1.03 = 7400$ ⇒ 5分

柳酸在血液中及胃中的比例	7.4×10^3
--------------	-------------------



(待續)