

2009 年第四十一屆國際化學奧林匹亞競賽(II) --理論試題與評分標準(1)

第四十一屆國際化學奧林匹亞競賽臺灣代表團

問題一(1)測量亞佛加厥數

總分之10%

1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h	1i	1j	1k	Total
4	4	4	2	1	2	3	6	4	3	3	36

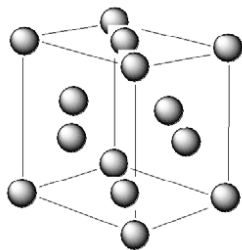
科學上有許多測量亞佛加厥數方法，以下介紹其中三種：

方法A--利用X-射線繞射數據的分析方法 (最現代的方法)

單位晶格 (unit cell) 是在晶體中最小的重複單位。黃金的晶體經X-射線繞射分析後，發現其屬於面心立方 (亦即：金原子位於正立方體的單位晶格每一個頂點位置及每一個面的中心位置)，其單位晶格的邊長是0.408 nm。

- a) 畫出此單位晶格的圖形並列式計算此單位晶格內的金原子數目。

單位晶格的圖形：



單位晶格內的金原子數目：

每個單胞Au原子的數目：

每一立方體之角的原子數為 $8 \times 1/8 = 1$

每一立方體之面的原子數為 $6 \times 1/6 = 3$

總共為4個原子

2分

- b) 金的密度為 $1.93 \times 10^4 \text{ kg m}^{-3}$ 。計算上述單位晶格 (正立方體) 的體積及質量。

單位晶格的體積：

體積= $(0.408)^3 = 6.79 \times 10^{-29} \text{ m}^3$ (只要計算數值正確，有效數字為2或3位者皆可得分)

全對可得 2分，寫錯SFs 扣0.5分，單位並未標示或標示錯誤者，扣1分。

單位晶格的質量：

質量=密度×體積= $1.31 \times 10^{-24} \text{ kg}$ (只要計算數值正確，有效數字為2或3位皆可得分)

全對可得 2分，寫錯SFs 扣0.5分，單位並未標示或標示錯誤者，扣1分。

- c) 根據上面的數據，計算出每一個金原

子的質量及亞佛加厥數。金的相對原子量為 196.97。

一個金原子的質量：

$$\text{質量} = 1.31 \times 10^{-24} \text{ kg} / 4 = 3.28 \times 10^{-25} \text{ kg}$$

全對可得 2分，寫錯 SFs 扣 0.5分，單位並未標示或標示錯誤者，扣 1分。

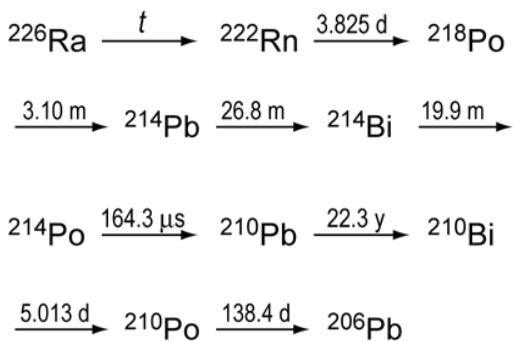
亞佛加厥數：

$$N_A = 196.97 \text{ g mol}^{-1} / 3.28 \times 10^{-22} \text{ g} \\ = 6.01 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

全對可得 2分，寫錯 SFs 扣 0.5分，單位並未標示或標示錯誤者，扣 1分。

方法 B--放射性元素分析法(拉塞福, 1911)

^{226}Ra 的衰變如下所示：



上述式子中的時間是半生期（或半衰期），其單位包括：y = 年；d = 日；m = 分。

第一個衰變反應中，半衰期標示為 t ，其半衰期時間較其他的半衰期長很多。

d) 在下表的衰變變化中，指出哪些是屬於 α 衰變？哪些是屬於 β 衰變？在對應的

空格內打勾。

	α -decay	β -decay
$^{226}\text{Ra} \longrightarrow ^{222}\text{Rn}$	×	
$^{222}\text{Rn} \longrightarrow ^{218}\text{Po}$	×	
$^{218}\text{Po} \longrightarrow ^{214}\text{Pb}$	×	
$^{214}\text{Pb} \longrightarrow ^{214}\text{Bi}$		×
$^{214}\text{Bi} \longrightarrow ^{214}\text{Po}$		×
$^{214}\text{Po} \longrightarrow ^{210}\text{Pb}$	×	
$^{210}\text{Pb} \longrightarrow ^{210}\text{Bi}$		×
$^{210}\text{Bi} \longrightarrow ^{210}\text{Po}$		×
$^{210}\text{Po} \longrightarrow ^{206}\text{Pb}$	×	

全對可得 2分，每錯一處或空白者，則 扣 1分。

e) 現有一個已經純化且含有 192mg 的 ^{226}Ra 樣品，並放置 40 天。指出在此放射性系列中，第一個尚未達到穩定態 (steady-state) 同位素 (起始的 Ra 除外)。

^{210}Pb

全對可得 1分，錯誤或沒寫質量數者為 0分。

f) 所有由此樣品所產生的 α 衰變，用閃爍計數器測量結果為 27.7 GBp (1Bp = 1count/s = 1 次/秒)。如果將此樣品密封經過 163 天之後，計算 可以產出多少個 α 粒子？

$$2.77 \times 10^{10} \text{ s}^{-1} \times 163 \times 24 \times 60 \times 60 \text{ s} = 3.90 \times 10^{17}$$

全對可得 2分

g) 密封樣品經過 163 天之後發現含有氦氣 (He)，此氦氣在溫度 273 K，壓力

為 101325 Pa 的條件下，體積為 10.4 mm³。根據這些數據，計算出亞佛加厥數。

$$n = pV/RT = 4.64 \times 10^{-7} \text{ mol}$$

$$NA = 3.90 \times 10^{17} / 4.64 \times 10^{-7} \text{ mol} = 8.4 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

全對可得 3分

h) ²²⁶Ra 經質譜分析此同位素之質量為 226.25。利用教科書所介紹的亞佛加厥數 (6.022×10²³) 來計算原樣品中所含的 ²²⁶Ra 原子個數 (用 n_{Ra} 表示之)、衰變速率常數 (用 λ 表示之) 以及 ²²⁶Ra 的半衰期 (用 t 表示之且單位為年 (y))。你只需考慮衰變到問題 (e) 中所指出的同位素。

$$n_{Ra} = 0.192 \text{ g} \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} / 226.25 \text{ g mol}^{-1}$$

$$= 5.11 \times 10^{20} \text{ 個原子}$$

全對可得 1分。

$$\lambda = 2.77 \times 10^{10} \text{ s}^{-1} / 4 / 5.11 \times 10^{20} = 1.36 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$$

(只有 1/4 的 ²²⁶Ra 衰退)

全對可得 3分，單位並未標示或標示錯誤者，扣1分，沒寫係數 4 者 扣1分。

$$t = \ln 2 / \lambda = 5.12 \cdot 10^{10} \text{ 秒} = 1620 \text{ 年}$$

全對可得 2分。

方法 C--粒子分散法 (柏金, 1909)

最早可以正確決定亞佛加厥數的許多方法中之一，是研究在水溶液中的膠體粒子受重力影響之下在水中的垂直分佈情形。在某實驗中，有半徑為 2.12 × 10⁻⁷ mm 且密度為 1.206 × 10³ kg m⁻³ 的膠體粒子，

懸浮在一個溫度為 15 °C 裝水的管子中。經一段充分時間而達到平衡之後，由管子底部向上分析四個不同高度之單位體積內所含的膠體粒子數目如下：

高度 / 10 ⁻⁶ m	5	35	65	95
單位體積內所含的膠體粒子數	4.00	1.88	0.90	0.48

i) 假設膠體粒子的形狀是球形，計算：每一個膠體粒子的質量；與膠體粒子等體積水的質量 m_{H₂O}；以及膠體粒子之有效質量，m* (須扣除水的浮力)。水的密度須使用 999 kg m⁻³。

$$V = 3.99 \times 10^{-20} \text{ m}^3$$

$$m = 4.81 \times 10^{-17} \text{ kg}$$

全對可得 2分，未標示單位者 扣1分。

$$m_{H_2O} = 3.99 \times 10^{-17} \text{ kg}$$

全對可得 1分，未標示單位者 扣0.5分。

$$m^* = 8.3 \times 10^{-18}$$

(有效數字為 1 或 2 位者皆可得) 全對可得 1分，未標示單位者 扣0.5分。

達到平衡時，不同高度之單位體積中所含的膠體粒子數可依據波茲曼分佈 (Boltzmann distribution) 寫成：

$$\frac{n_h}{n_{h_0}} = \exp \left[-\frac{E_h - E_{h_0}}{RT} \right]$$

其中 n_h 是在高度為 h 時的單位體積中所含膠

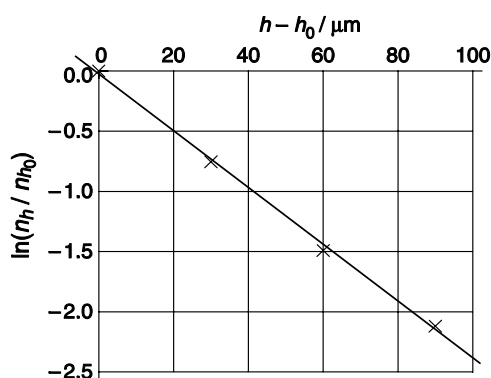
體粒子數

n_{h_0} 是在某個標準高度 h_0 時的單位體積中所含膠體粒子數

E_h 是在高度相對於管底為 h 時的每莫耳膠體粒子的重力位能

R 是氣體常數，為 $8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

利用上述表格內的數據，畫出 $\ln(n_h/n_{h_0})$ 對 $(h-h_0)$ 之關係圖如下。標準高度是選定距離管底 $5 \mu\text{m}$ 處。



j) 推導上圖直線斜率之方程式。

$$\text{斜率} = -m^* N_A g / (RT)$$

全對可得 **3分** (基本方程式 **1分**, 使用 m^* **1分**, N_A/R **1分**)。

k) 根據本題所有數據及方程式求出亞佛加厥數。

認可的斜率範圍為 $0.0235 \pm 0.002 \mu\text{m}$ ；因此 $N_A = (6.9 \pm 0.8) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

(若作答者的斜率範圍錯誤，則該處數值應將標準放寬)。全對可得 **3分** (若斜率超出認可範圍者，則扣 **1分**)。

問題二(2) 星際間氫分子的產生

總分之 10%

2a	2b	2c	2d	2e	2f	2g	2h	2i	Total
2	2	4	2	6	6	3	2	6	33

星際間的兩原子，如果相互碰撞，所生成的分子之能量，通常都太大，因此會快速地分離。只有吸附到塵埃粒子上的氫原子，才能反應生成氫分子。這是因為塵埃粒子會吸收大部分額外的能量，氫分子便可快速脫附而生成。這個問題中，我們將檢驗在塵埃粒子表面上生成氫分子的兩個動力學模型。

在這兩個模型裡，氫原子吸附到塵埃粒子表面的速率常數皆為 $k_a = 1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 。

而在星際間，一般氫原子的粒子密度（單位體積內的氫原子數目，number density）為 $[H] = 10 \text{ cm}^{-3}$ 。

[注意：在本題中，處理吸附於表面的原子數目與氣態原子的粒子密度之方式，跟一般速率方程式中處理濃度的方式一樣。因此，反應速率的單位是單位時間內反應的原子或分子數，反應速率的單位與一般習慣的單位有點不一樣。]

a) 計算氫原子吸附到一個塵埃粒子上的速率。在本題中，你可以假設此速率為一常數。

$$1.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

全對可得 **2分**

氫原子的脫附是吸附在塵埃粒子上的原子數目(N)的一級反應，而其速率常數為 $k_d = 1.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。

b) 假設僅有吸附與脫附發生，計算處在穩定態(steady-state)時，吸附在塵埃粒子表面上的氫原子數目 N 。

$$1.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} = 1.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} N$$

$$N = 7.4 \times 10^{-2}$$

全對可得 2分。

表面上的氫原子可以自由移動，當兩個氫原子相遇，會形成氫分子，然後再脫附離開。接下來，我們將討論兩種動力學模型，其差異在於處理反應的方式不同，但兩模型皆有相同的吸附、脫附、雙分子反應速率常數， k_a 、 k_d 、 k_r ，其值為：

$$k_a = 1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$k_d = 1.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$k_r = 5.1 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$$

模型 A

假設氫分子的生成是一個二級反應。因此，在一個塵埃粒子上，經由反應導致的氫原子之消失速率為 $k_r N^2$ 。

c) 寫下包含有吸附、脫附、與反應的速率定律式，此即 N 的變化之速率方程式。在穩定態的條件下(steady state conditions)，決定 N 的數值。

$$\frac{dN}{dt} = 0 = k_a [H] - k_d N - k_r N^2 \quad ;$$

$$N = \frac{-k_d + \sqrt{k_d^2 + 4k_r k_a [H]}}{2k_r}$$

$$N = 5.2 \times 10^{-5}$$

全對可得 4分 (方程式 2分，答案 2分)。

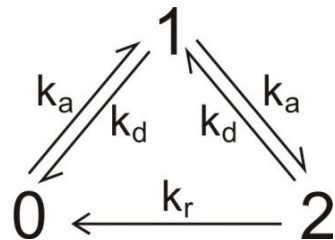
d) 計算在此模型中，每個塵埃粒子上的 H_2 生成速率。

$$1/2 k_r N^2 = 7.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

全對可得 2分。(沒寫係數 1/2 者則得 1分)。

模型 B

模型 B 嘗試去分析一個塵埃粒子吸附有 0、1 或 2 個氫原子的機率。此三個狀態相互的連結，可由下列反應圖表示。假設不會有超過兩個原子同時吸附在一個塵埃粒子上。



x_0 , x_1 and x_2 代表塵埃粒子分別吸附有 0, 1 or 2 個氫原子的分率 (fraction)。在下面的動力學分析中，我們可將分率視為濃度來處理。對於一個處於狀態 m 的系統 (分率為 x_m)，三個可能過程的速率定律式可分別寫為：

吸附 ($m \rightarrow m+1$): rate = $k_a [H] x_m$

脫附 ($m \rightarrow \tilde{m}-1$): rate = $k_d m x_m$

反應 ($m \rightarrow \tilde{m}-2$): rate = $1/2 k_r m(\tilde{m}-1) x_m$

- e) 寫下三個分率 x_0 、 x_1 和 x_2 的速率定律式，即變化速率 dx_m/dt 的方程式。

$$\frac{dP_0}{dt} = -k_a[H]P_0 + k_dP_1 + k_rP_2;$$

$$\frac{dP_1}{dt} = k_a[H]P_0 - (k_a[H] + k_d)P_1 + 2k_dP_2$$

$$\frac{dP_2}{dt} = k_a[H]P_1 - (2k_d + k_r)P_2$$

(記得要將 P 轉換成 X); 每一個計算式 2分。

- f) 假設穩定態條件，使用上述的速率定律式，找出 x_2/x_1 與 x_1/x_0 兩個速率比例的表達式，並計算出這些比例。

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{k_a[H]}{(2k_d + k_r)} \approx \frac{k_a[H]}{k_r} = 2.7 \times 10^{-9}$$

$$\frac{P_1}{P_0} = \frac{k_a[H](2k_d + k_r)}{k_d(2k_d + k_r) + k_r k_a[H]} \approx \frac{k_a[H]}{k_d + k_a[H]} = 6.9 \times 10^{-2}$$

每一個計算式 2分 (正確或是接近的計算式皆可給分)，每一個數值 1分。

- g) 算出穩定態分率， x_0 、 x_1 和 x_2 。[如果你無法解出 (f) 中的比例，用 $x_2/x_1 = a$ 與 $x_1/x_0 = b$ 進行計算，並用代數表達出結果]

$P_0=0.94$; $P_1=0.064$; $P_2=1.8 \times 10^{-10}$;
每一個答案 1分。

- h) 算出此模型中每個塵埃粒子上氫分子的生成速率。

$k_r x_2 = 9.0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$;
全對可得 2分

- i) 目前還不能由實驗測量到這些反應的速率，但是最近的電腦模擬，所給出的速率為 $9.4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 。下列的敘述在此二模型中是否正確？正確者在空格中打勾。

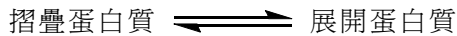
陳述	模型 A	模型 B	兩者皆非
氫原子的吸附過程是速率決定步驟	✓	(✓)	
氫分子的脫附過程是速率決定步驟			✓
表面上的雙分子反應是速率決定步驟			✓
吸附第二個氫原子是速率決定步驟		✓	
不管吸附的原子數，反應皆可發生的這個假設會導致明顯的誤差(至少兩倍的差異)	✓		
限制吸附原子數的上限為 2，會導致明顯的誤差(至少兩倍的差異)			✓

問題三(3) 蛋白質的摺疊

總分之9%

33a	33b	33c	33d	33e	33f	33g	33h	Total
2.5	3.5	1	6	2	4	2	2	23

許多小的蛋白質的展開反應 (unfolding reaction) 可以用下列的平衡來描述：



你可以假設蛋白質摺疊反應 (folding reaction) 是單步驟反應。此反應的平衡位置會隨溫度變化，當蛋白質分子一半處於展開狀態，另一半是摺疊狀態時，所對應的溫度稱為熔解溫度 T_m 。

1.0 μ M 的蛋白質 Chymotrypsin Inhibitor 2 (CI2)，在波長為 356 nm 處，測量其 (溫度介於 58 與 66 $^{\circ}$ C 間) 螢光訊號的強度為：

溫度/ $^{\circ}$ C	58	60	62	64	66
螢光強度 (某固定單位)	27	30	34	37	40

含有完全處於摺疊狀態的蛋白質分子，濃度為 1.0 μ M 的樣品，在波長 356nm 處的螢光訊號強度為 21 單位。而含有完全處於展開狀態的蛋白質分子，濃度也為 1.0 μ M 的樣品，所產生的螢光訊號強度為 43 單位。

a) 假設每一個物種的螢光強度正比於其濃度。計算在每一個溫度下，展開分子的分率 (fraction) x 。

溫度/ $^{\circ}$ C	58	60	62	64	66
x	0.27	0.41	0.59	0.73	0.86

全對可得 2.5 分 (計算式 1 分，每答錯一處 扣 0.5 分)。

b) 用分率 x 表達出平衡常數的方程式。並計算在每一個溫度下， K 的數值。

溫度/ $^{\circ}$ C	58	60	62	64	66
K	0.38	0.69	1.4	2.7	6.3

全對可得 3.5 分 (計算式 1 分，每答錯一處 扣 0.5 分)。

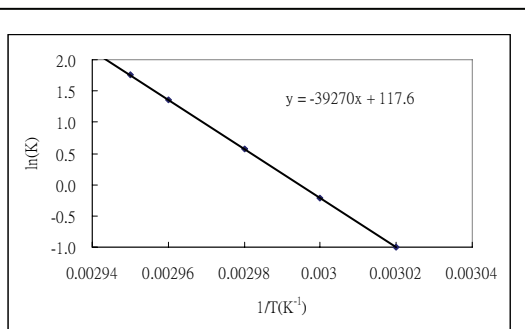
c) 估計此蛋白質的 T_m (精確到 1° C)

$T_m = 61^{\circ}$ C
全對可得 <u>1 分</u> 。

假設此蛋白質的展開反應的 ΔH° 與 ΔS° 與皆為常數，與溫度無關，我們會有下式：

$$\ln K = -\frac{\Delta H^{\circ}}{RT} + C \quad \text{其中 } C \text{ 為常數。}$$

d) 畫出適當的圖，然後決定此蛋白質展開反應的 ΔH° 與 ΔS° 。



$$\Delta H^\circ = 330 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ = 980 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

總共 6 分 (斜率若是界於 -37000 至 -41000 者, 可得 2 分, 而界於 -35000 至 -37000 或 -41000 至 -43000 者, 可得 1 分, 而溫度單位標示為 $^\circ\text{C}$ 者, 則為 0 分), 繪圖 2 分, ΔH° 和 ΔS° 各 1 分。

如果你無法算出 ΔH° 與 ΔS° , 你可以使用下列 不正確 的數值進行剩下問題的計算。

$$\Delta H^\circ = 130 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ = 250 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

e) 計算在 25°C 反應的平衡常數。

$$\Delta H^\circ = 330000 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ = 980 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = 35000 \text{ J mol}^{-1} (25^\circ\text{C})$$

$$\text{因此 } K = 6.9 \times 10^{-7}$$

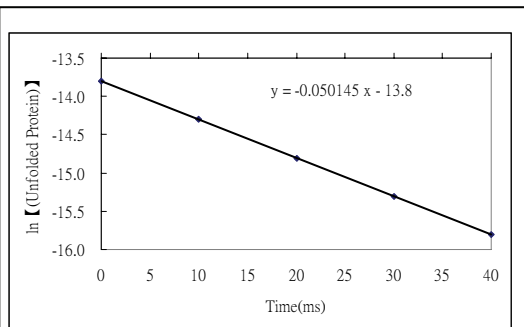
全對可得 2 分。

如果你無法算出 K , 你可以使用 不正確 的數值 $K = 3.6 \times 10^{-6}$, 進行剩下問題的計算。

CI2 蛋白質的摺疊反應的一級速率常數可以用下列的螢光強度隨時間變化得出, 此過程利用改變溶液的 pH 值, 讓已完全展開的蛋白質重新摺疊起來。在溫度為 25°C , 起始濃度為 $1.0 \mu\text{M}$, 而且完全是展開 CI2 的樣品中, 展開蛋白質的濃度隨時間之量測結果如下:

時間/ms	0	10	20	30	40
濃度/ μM	1	0.64	0.36	0.23	0.14

f) 畫出適當的圖, 然後決定在 25°C 時, 蛋白質摺疊反應的速率常數, k_f 。



$$k_f = 50 \text{ s}^{-1}$$

總共 4 分 (在圖表中標出 \ln (未摺疊蛋白質的濃度) 對時間者, 可得 2 分, 計算所得之數率常數值是界於 48 至 53 s^{-1} 者, 可得 2 分, 其他錯誤或未標示單位者, 則 扣 1 分)。

你如果無法算出 k_f 的數值, 你可以使用 不正確 的數值 $k_f = 60 \text{ s}^{-1}$, 進行剩下的問題。

g) 決定在 25 °C，蛋白質展開反應的速率常數 k_u 的數值。

$K_u = 3.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$;
全對可得 **2分** (其他錯誤或未標示單位者，則**扣1分**)。

h) 已知在 20 °C 時，蛋白質摺疊反應的速率常數是 33 s^{-1} ，計算蛋白質摺疊反應的活化能。

活化能 = 61 kJ mol^{-1} ;
全對可得 **2分** (其他錯誤或未標示單位者，則**扣1分**)。

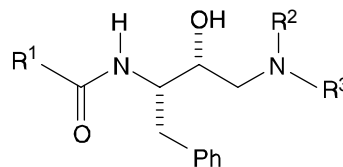
問題四(4) Amprenavir (安佩那維)的 合成

總分之9%

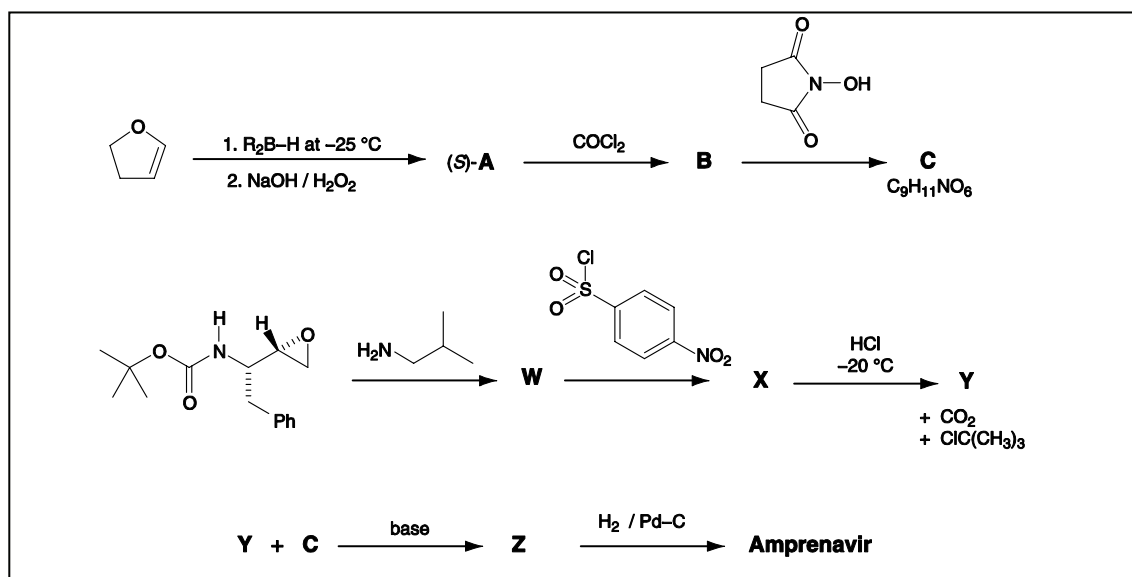
4a	4a	4a	4a	4a	4a	4a	4b	Total
A	B	C	W	X	Y	Z		
4	3	2	3	3	2	3	3	23

有一類抗愛滋病的藥屬於蛋白酶抑制劑，其功用是可以阻斷在宿主細胞內製造病毒的酵素（或酶）的某一活化中心。有兩種已測試成功的藥物，Saquinavir（沙奎那維）

和Amprenavir（安佩那維）可被用來模仿酵素內的過渡狀態，其結構如下。在此結構中， R^1 、 R^2 和 R^3 代表不是氫原子而是其他原子或原子團。



Amprenavir（安佩那維）的合成路徑如下圖所標示：

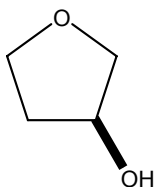


在第一個步驟中所用的試劑 R_2B-H ，如果 R 是屬於掌性的碳氫化合物時，則產物 A 會以 (s)-鏡像異構物 ((s)-enantiomer) 的形式生成。

如果在 Amprenavir (安佩那維) 的溶液中加入 D_2O 並搖晃後，則有 3 根 ^1H-NMR 吸收峰 (訊號) 會消失，這 3 根吸收峰的化學位移 (δ) 分別為 4.2 (2H)、4.9 (1H) 和 5.1 (1H)。

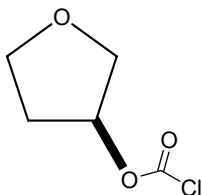
畫出：**a)** 中間產物 A 、 B 、 C 、 W 、 X 、 Y 、 Z 以及 **b)** 最終產物 Amprenavir (安佩那維) 的結構。你必須清楚地畫出每一個化合物中的立體中心的立體化學。

A



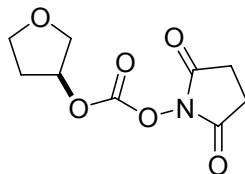
總共 4 分，化學位置錯誤扣 1 分，立體化學錯誤扣 1 分，若答案包含硼者為 0 分，而為過氧化物者，則扣 2 分。

B



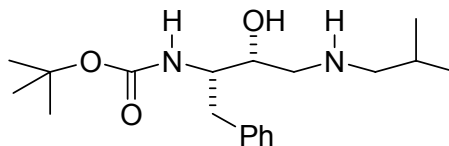
總共 3 分，若答案為碳酸鹽者得 2 分 (雖然此為一合理的答案，但其卻無法在接下來的步驟中反應)，若立體化學與 A 不同者，則扣 1 分。

C



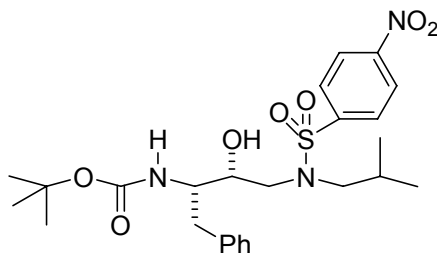
總共 2 分 (若反應中有氮或一氧化碳者為 0 分，其他的立體化學錯誤者扣 1 分)。

W



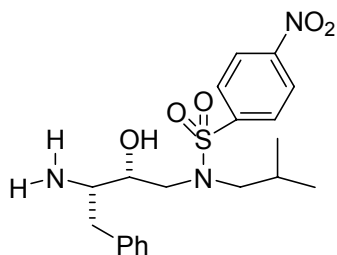
總共 3 分 (錯誤的化學位置扣 1 分，錯誤的立體化學扣 1 分，若攻擊處是在羰基者為 0 分，答案為去質子化者為 0 分)。

X



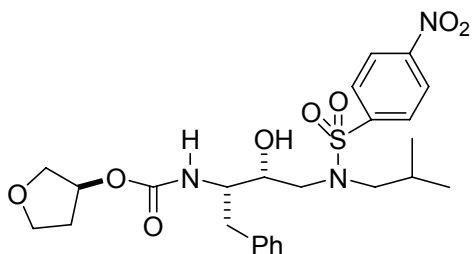
總共 3 分 (若用 OH 為攻擊者，可得 2 分，而其他的立體化學錯誤者，則扣 1 分)。

Y



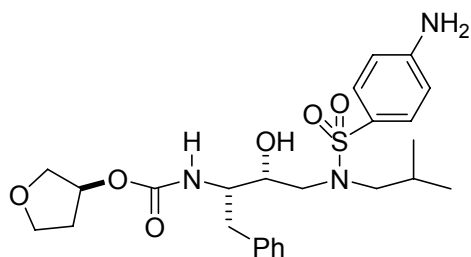
總共 2 分 (胺亦或是相對應的銨鹽皆可給分，而其他的立體化學錯誤者，則 扣 1 分)。

Z



總共 3 分 (若 succinamide 處開環者 扣 1 分，而其他的立體化學錯誤者，則 扣 1 分)。

Amprenavir (安佩那維)



總共 3 分 (若 NO₂ 還原，且其被芳香環攻擊者，可得 2 分，若還原 sulphonamide 者，則可得 1 分，但還原苯基者或其他官能基者，則為 0 分，而其他的立體化學錯誤者，扣 1 分)。

(待續)