

# 2005 年第 37 屆國際化學奧林匹亞理論競賽

## 試題參考題解與評分標準

周進洋\* 楊慶成\* 蔡文亮\* 邱鴻麟\* 蘇政宏\*\*

第 37 屆 IChO 學術委員會

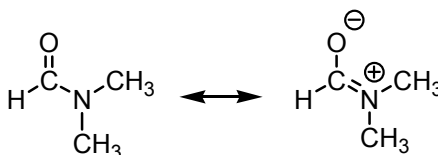
\*國立高雄師範大學

\*\*高雄市立高雄女子中學

### 理論部分

#### 問題 1：醯胺和酚的化學

有機羧酸和胺經縮合反應(Condensation)會得到醯胺產物。例如甲酸和二甲基胺縮合會形成 *N,N*-二甲基甲醯胺(DMF, *N,N*-dimethylformamide)。它的共振結構如下所示。



- 1-1 預測 *N,N*-二甲基甲醯胺 (化合物 A), *N*-甲基乙醯胺 ( $\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$ , 化合物 B), 和丙醯胺 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONH}_2$ , 化合物 C)的熔點順序, 依高至低順序排列:  
\_\_\_\_ > \_\_\_\_ > \_\_\_\_ (填入化合物編號 A, B, C) (4分)

1-1

化合物的熔點由高至低順序為:  $\text{C} > \text{B} > \text{A}$

醯胺類的共振結構顯示了氧原子上的部份負電荷, 以及氮原子上的部分正電荷。一級和二級醯胺類帶有很強的氫鍵, 三級醯胺類則無氫鍵。

參考文獻: L. G. Wade, Jr., *Organic Chemistry*, 4<sup>th</sup> ed., p. 956.

丙醯胺, 熔點=  $79^\circ\text{C}$ ; *N*-甲基乙醯胺, 熔點=  $28^\circ\text{C}$ ; *N,N*-二甲基甲醯胺, 熔點=  $-61^\circ\text{C}$ 。

- 1-2 羰基可從它們在紅外線光譜的強吸收得到鑑定。它們的吸收位置和  $\text{C}=\text{O}$  鍵的強度有關, 而鍵的強度則和鍵長有關。醯胺內的羰基強度可從上面的共振結構得知。例如, 環己酮的羰基 ( $\text{C}=\text{O}$ ) 在  $1715\text{ cm}^{-1}$  處有一吸收。以環己酮作為比較的對象, 預測丙醯胺的羰基的吸收位置,

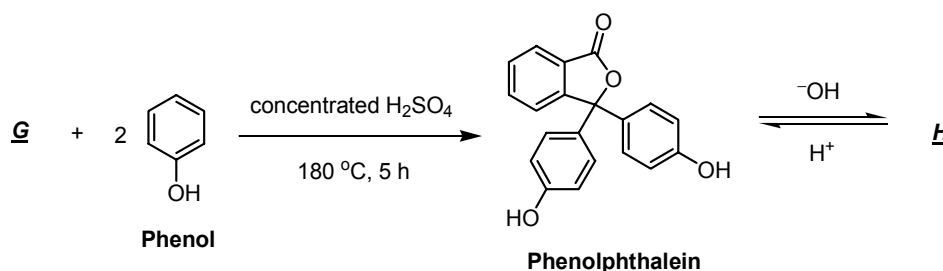


具有光學活性： $\text{H}_2\text{N-GG}^{\text{L}}\text{A-OH}$ ,  $\text{H}_2\text{N-GG}^{\text{D}}\text{A-OH}$ ,  $\text{H}_2\text{N-G}^{\text{L}}\text{AG-OH}$ ,  
 $\text{H}_2\text{N-L}^{\text{AG}}\text{A-OH}$ ,  $\text{H}_2\text{N-L}^{\text{A}}\text{L}^{\text{A}}\text{A-OH}$ , 諸如此類。

1-6 預測酚 (化合物 **D**)、4-甲基酚 (化合物 **E**) 和 4-硝基酚 (化合物 **F**) 和聚醯胺凝膠的結合  
 力。它們的結合從高至低依序排列：

\_\_\_ > \_\_\_ > \_\_\_ (填入化合物 **D**, **E**, 和 **F**) (4 分)

分子在 UV-vis 光譜的最大吸收峰和分子在一鏈中所含的共軛雙鍵息息相關。具有多於五個共軛  
 雙鍵的化合物傾向吸收可見光，而呈現互補色出來。例如酚酞(phenolphthalein)是常用的酸鹼指示  
 劑，在酸性和中性水溶液為無色，但在鹼性溶液(pH 8.3-10.0)則是粉紅色。



1-6

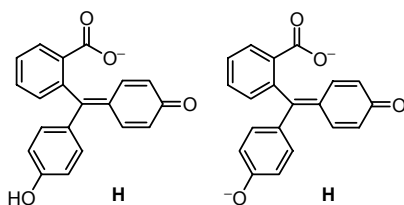
聚醯胺凝膠和酚(化合物 **D**)、4-甲基酚(化合物 **E**)和 4-硝基酚(化合物 **F**)的結合  
 力由高至低排列為： $\text{F} > \text{D} > \text{E}$

參考文獻：Raymond Chang Chemistry, p. 662.

K.-T. Wang J. Chin. Chem. Soc. 1959, 6, 73-79. 利用浸透聚醯胺的濾紙進行酚的濾紙  
 色層分析。

1-7 畫出結構 **H**，它是酚酞 (phenolphthalein)的衍生物，是酚酞在 NaOH 水溶液呈現粉紅色的原  
 因。(8 分)

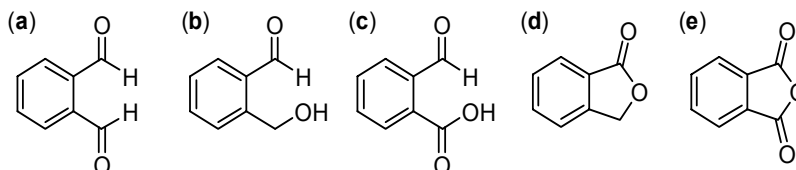
1-7



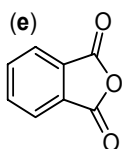
酚的酸性，J. McMurry Fundamentals of Organic Chemistry 5<sup>th</sup> ed., p. 249.

Phenolphthalein 在  $pH\ 8.3-10.0$  的顏色變化。

1-8 製備酚酞最簡單的方法就是將化合物 G 和兩個當量的的酚進行縮合反應。從下列的化合物選出那一個才是 G 的最有效率試劑。(4分)



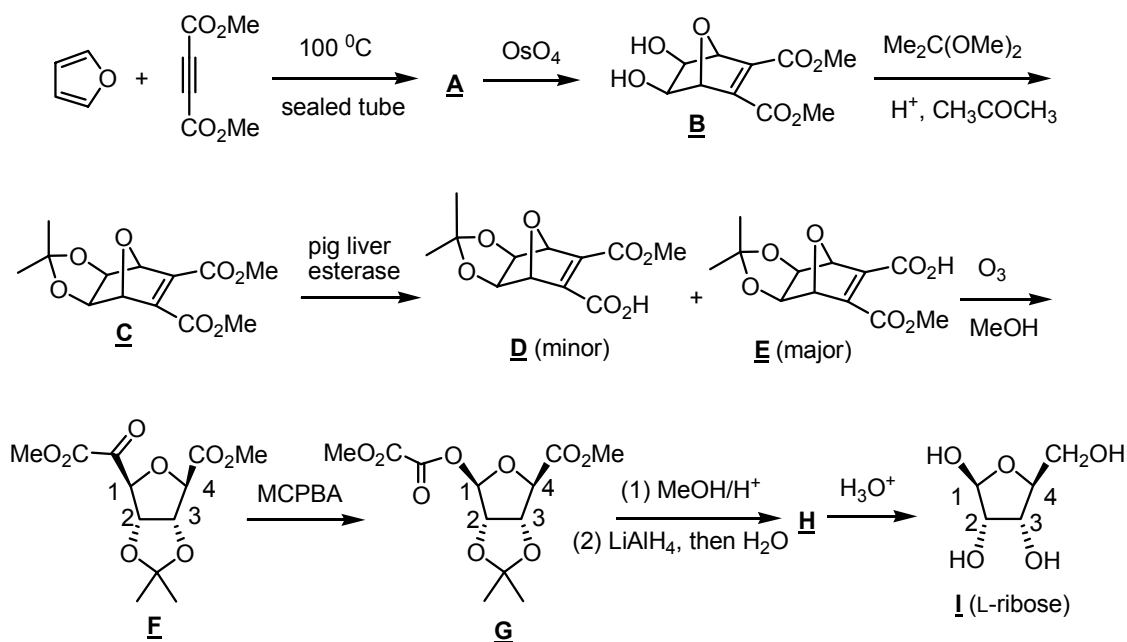
1-8



參考文獻：J. Chem. Soc. 1920, 117, 215. J. Med. Chem. 1999, 42, 2112-2124.

### 問題 2：有機合成和立體化學

天然的醣類是經由植物的光合作用被製造出來的。但是，非天然的醣類則可用有機合成法將它們製造出來。以下是非天然的 L-ribose (化合物 I) 的合成過程。





2-4 E 和間-氯過苯甲酸 (MCPBA, meta-chloroperbenzoic acid) 反應得到產物 G。指出下列敘述是對的或錯的(用 T 表示是對的, 用 F 表示是錯的)? (6 分)

- \_\_\_(a) 反應是用來氧化 E。  
 \_\_\_(b) 插進去的氧原子是來自於 MCPBA。  
 \_\_\_(c) 在位置 C-1 的 R/S 標定在反應前和反應後都保持沒變

**H** 的分子式是  $C_9H_{16}O_5$ 。它的  $^1H$  NMR 數據如下：

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  1.24 (s, 3H), 1.40 (s, 3H), 3.24 (m, 1 H), 3.35 (s, 3H), 3.58 (m, 2H), 4.33 (m, 1H); 4.50 (d,  $J = 6$  Hz, 1H), 4.74 (d,  $J = 6$  Hz, 1H), 4.89 (s, 1H).

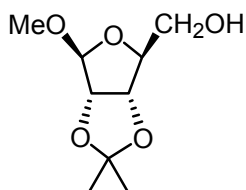
2-4

對或錯

- \_\_\_對\_\_\_(a) 反應是用來氧化 E。  
 \_\_\_對\_\_\_(b) 插進去的氧原子來自 MCPBA。  
 \_\_\_對\_\_\_(c) 在位置 C-1 的 R/S 標定在反應前和反應後都保持沒變。

2-5 畫出 H 的結構? (6 分)

2-5



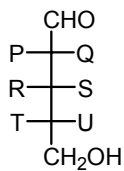
參考文獻：J. Org. Chem. 1990, 55, 3853-3857 ( $^1H$  NMR data).

2-6 寫出化合物 I 在 C-1, C-2, C-3 和 C-4 位置是 R 或是 S 的標定。依下列方式寫出你的答案：  
(8 分)

C-1 : \_\_\_\_; C-2 : \_\_\_\_; C-3 : \_\_\_\_; C-4 : \_\_\_\_.

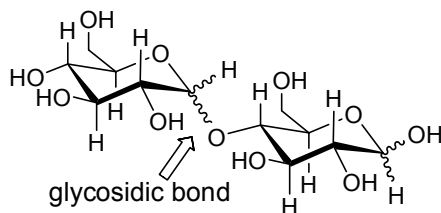
2-6 C-1 : S; C-2 : S; C-3 : R; C-4 : S.

2-7 化合物 I (L-ribose) 的費雪投影 (Fischer projection) 如下, 其中 P, Q, R, S, T 和 U 所指為何? (6 分)

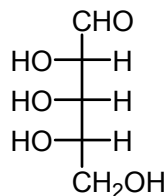


雙醣是是由二個單醣經由 glycosidic 鍵連接在一起而形成的。多醣少由十個，多由千個單醣所構成。

以下是一個雙醣的例子：



2-7

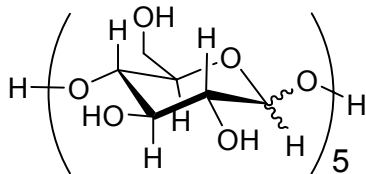


P, R 和 T 是氫氧基(OH group), Q, S 和 U 是氫原子(H atom)

如果 P, Q, R, S, T 和 U 都填上氫氧基(OH group) 則為零分。

如果 P, Q, R, S, T 和 U 都填上氫原子(H atom) 則為零分。

2-8 五醣 J 有多少個非鏡像異構物, 如果它是由五個 D-葡萄糖所構成的話? (4 分)



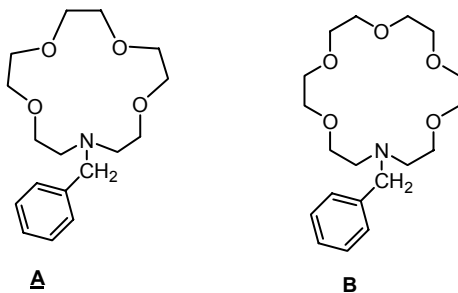
pentasaccharide J derived from D-glucose

(從 D-葡萄糖所衍生的五醣 J)

2-8 2<sup>5</sup>

問題 3：有機光化學和光物理

冠醚對鹼金屬的結合能力會呈現體積依存性。例如，冠醚 **A** 和 **B** 對  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , 和  $\text{Cs}^+$  會有不同的結合常數。

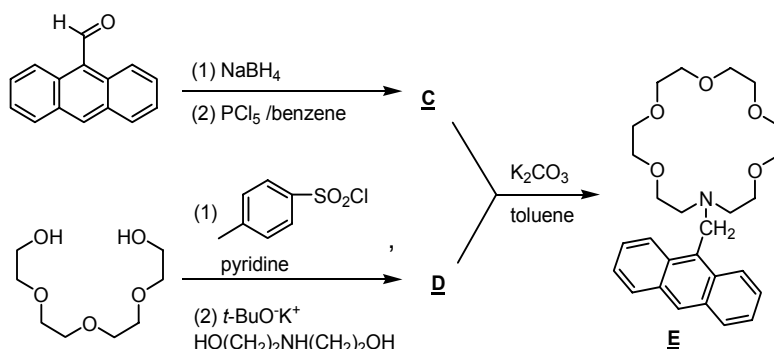


Metal ion	Radius (pm)	Binding constant ( $\log_{10} K$ )	
		Compound <b>A</b>	Compound <b>B</b>
$\text{Na}^+$	98	2.49	3.57
$\text{K}^+$	133	1.83	5.00
$\text{Cs}^+$	165	1.37	3.39

For translation : Binding constant : 結合常數 Metal ion : 金屬離子  
 Radius (pm) : 半徑(pm) Compound : 化合物

蒽(Anthracene)會放出波長為 325 nm 的強螢光，結合氮冠醚對鹼金屬離子的結合選擇性和 anthracene 的強螢光性，人們已發展出選擇金屬離子的螢光感測器 **E**。

3-1 寫出完成下列合成的化合物 **C** 和 **D** 的結構。(8分)

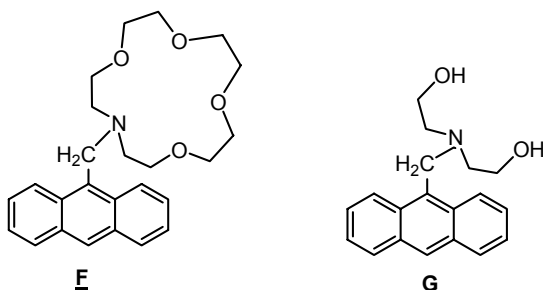


For translation : benzene : 苯 pyridine : 比啞 toluene : 甲苯

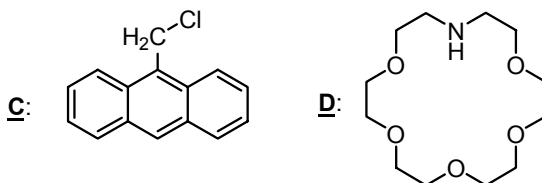
為了比較研究，蒽(anthracene)的衍生物 **F** 和 **G**，如下所示，也被合成出來。這些化合物 **E**, **F**, 和 **G** 在中性條件下幾乎是不發螢光的，這是因為氮上的未共用電子對轉移到蒽(anthracene)的激



態，而導致發生所謂的光誘發電子轉移(PET)抑制過程(PET quenching process)。



3-1



3-2 加入 HCl 水溶液後，那一個化合物會發最強的螢光。從下列選項找出你的答案。

- (a)沒有一個會 (b)只 E和 F (c)只有 G (d)它們都會 (4分)

3-2 (d) 它們都會

3-3 濃度為  $10^{-5}$  M 的 E, F和 G 甲醇溶液，現在分別加入一當量的乙酸鉀溶液，那一個化合物會發最強的螢光。從下列選項找出你的答案。(4分)

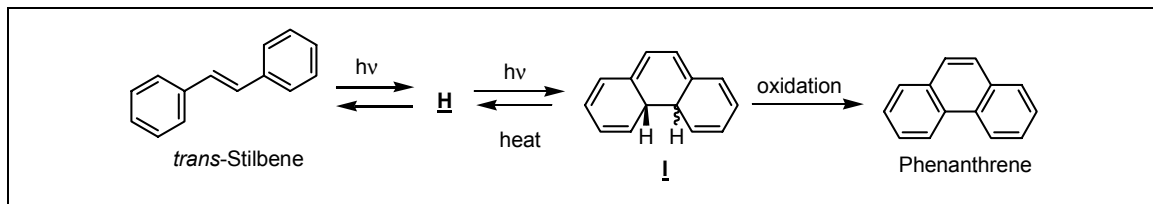
- (a) E (b) F (c) G

3-3 (a) E

3-4 在加入一當量的乙酸鹽到一含 E的稀溶液中，那一個乙酸鹽會產生最強的螢光。從下列選項找出你的答案。(4分)

- (a)乙酸鈉 (b)乙酸鉀 (c)乙酸銻 (d)沒有任何差別

將 反-stilbene(trans-stilbene)照射紫外光，它會被轉移至中間物 H，這一中間物會經由光成環反應(photocyclization)而形成二氫菲 I(dihydrophenanthrene)。進一步氧化 I會得到菲(phenanthrene)。

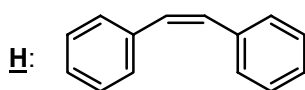


For translation : <sup>a</sup>trans-Stilbene : 反-stilbene    <sup>b</sup>heat : 加熱    <sup>c</sup>oxidation : 氧化

3-4 (a) 乙酸鈉

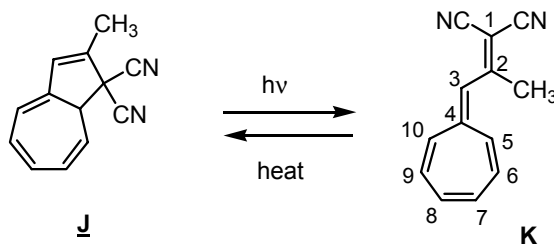
3-5 畫出化合物 H 的結構？ (4 分)

3-5



3-6 依據 Woodward-Hoffmann 規則，在化合物 I 的二個 H 原子，它們的相對立體化學應是(cis 或 trans)？ (4 分)

Dihydroazulene 衍生物 J 具有有趣的光色行爲。在照光時，無色的 dihydroazulene J 經由光誘發的重排反應而變爲相對應的 vinylheptafulvene K。經由熱則可使 vinylheptafulvene 再回到 dihydroazulene.



For translation : <sup>a</sup>heat : 加熱

3-6 trans

3-7 那一個化合物會吸收波長較長的光？從下列選項找出你的答案。(4 分)

(a) J(b) K

3-7 (b) K

3-8 化合物 **K** 能和一當量的  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  反應，而產生一穩定的芳香鹽。**K** 的那一個位置最有可能被質子化？從下列選項找出你的答案。（4 分）

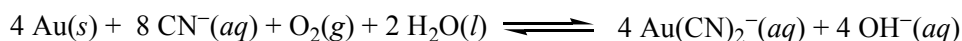
- (a) C-2 (b) C-3 (c) C-4 (d) C-5

3-8 (b) C-3

#### 問題 4：亞洲金礦之都

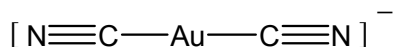
A

九份是在台灣北部山區中的一個老的採礦城鎮，你可以在那裡感受到台灣歷史的遺產。它曾經是亞洲最大的金礦之一，因此被稱為亞洲金礦之都。以前，**KCN** 用來從礦石中將黃金(Au)萃取出來。黃金會溶解於氰根( $\text{CN}^-$ )溶液中，在空氣中形成  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  離子， $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  在水溶液中很穩定。



4A-1 畫出  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  的結構圖，此結構圖可以表示出  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  的所有原子的空間位子。（2 分）

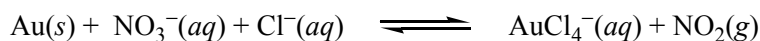
4A-1



$\text{Au}(\text{CN})_2^-$  的結構是線性的。

4A-2 需要多少克的 KCN 才能從礦石中萃取出 20 克的黃金？詳細寫出你的計算步驟。（4 分）

王水是以 3 份濃鹽酸和 1 份濃硝酸混合而成，這是鍊金士為溶解黃金而發明出來的。這個反應事實是一個氧化還原反應，如下面未平衡之反應式：



4A-2 13.024 克

Calculation:

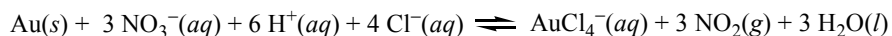
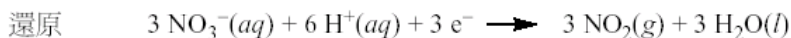
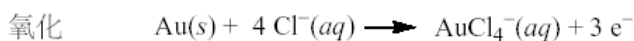


$$20 \text{ g} \div 197 \text{ g/mol} \approx 0.10 \text{ mol (Au)}$$

$$0.10 \text{ mol} \times (8/4) \times 65.12 \text{ g/mol} = 13.024 \text{ g (KCN)}$$

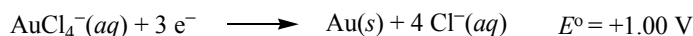
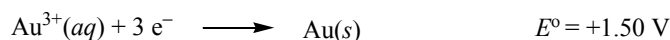
4A-3 寫下氧化的半反應和還原的半反應，並且用這兩個半反應來寫出平衡後的反應式。(4分)

4A-3



4A-4 在 4A-3 的反應中，何者為氧化劑？何者為還原劑？(2分)

黃金是很不容易和硝酸反應。可是當黃金遇到王水，會形成  $\text{AuCl}_4^-$  錯合離子。從下列的兩個半反應中：



這兩個半反應可以組成一個電化學電池。

4A-4 氧化劑：  $\text{HN}_3$  (硝酸)

還原劑：  $\text{Au}$  (金)

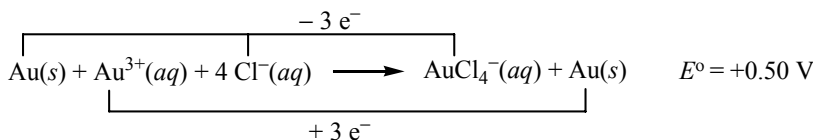
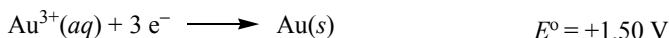
4A-5 計算在 25°C 時， $\text{AuCl}_4^-$  的形成常數 (Formation Constant)：(6分)

$$K = [\text{AuCl}_4^-] / [\text{Au}^{3+}] [\text{Cl}^-]^4$$

4A-5

$$K = 10^{25.42} = 2.6 \times 10^{25}$$

計算步驟：



$$E = E^\circ - (0.059 / n) \log Q$$

反應平衡時， $Q = K$ ， $E = 0$ ， $K = [\text{AuCl}_4^-] / [\text{Au}^{3+}] [\text{Cl}^-]^4$

$$E^\circ = (0.059 / n) \log K, \quad 0.50 = (0.059 / 3) \log K, \quad K = 10^{25.42} = 2.6 \times 10^{25}$$

$$\Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ = \Delta G_3^\circ$$

$$(-nFE_1^\circ) + (-nFE_2^\circ) = -RT \ln K$$

$$E^\circ = (RT/nF)\ln K = (0.059/n)\log K, \quad 0.50 = (0.059/3)\log K, \quad K = 10^{25.42} = 2.6 \times 10^{25}$$

4A-6 HCl 的功能為提供  $\text{Cl}^-$ 。 $\text{Cl}^-$  在上述的反應中是扮演何種的角色？（2 分）

- (a)  $\text{Cl}^-$  是一個氧化劑 (oxidizing agent)
- (b)  $\text{Cl}^-$  是一個還原劑 (reducing agent)
- (c)  $\text{Cl}^-$  是一個錯合劑 (complexing agent)
- (d)  $\text{Cl}^-$  是一個催化劑 (catalyst)

4A-6 正確答案：(c)

## B

### 黃金奈米粒子 (Gold Nanoparticles)

黃金奈米粒子的合成和定性是目前一個很熱門的研究課題。Brust-Schiffrin 法是合成黃金奈米粒子(AuNP)的一個方法，這個方法可以很容易合成穩定和在空氣中穩定的黃金奈米粒子團(AuNPs)。這個方法可以減少黃金的多分散性，使其可聚集，將黃金奈米粒子的直徑控制在 1.5 and 5.2 nm。簡單敘述這個方法於下，將  $\text{HAuCl}_4$  水溶液和溴化四正辛基銨 (tetra-n-octylammonium bromide) 的甲苯溶液混合。將上述之溶液與十二碳硫醇 (dodecanethiol)混合，再與過量的  $\text{NaBH}_4$  反應。甲苯相 (toluene phase) 的顏色變深，代表 AuNPs 已經形成。24 小時後，用減壓蒸餾的方式去除甲苯，再在抽氣漏斗上用乙醇和己烷洗去多餘的硫醇 (thiol)。這些 AuNPs 可以重複的被分離和溶解於一般的有機溶液中，而不會有不可逆的聚集或分解。

4B-1 這種方法是屬於從上而下(top-down) 或是從下而上(bottom-up)法？從下面的答案中選取正確的答案。（2 分）

- (a) 從上而下法(top-down approach), 是將結構縮小為奈米的範圍。
- (b) 從下而上法(bottom-up approach), 是將個別的分或原子聚集為奈米的範圍。

4B-1 正確答案：(b)

4B-2 溴化三甲基正辛基銨 (trimethyl-n-octylammonium bromide)也可以用來相之間的轉換劑(phase-transfer)。它可以將  $\text{AuCl}_4^-$  從水相 (aqua phase) 轉移到有機相 (organic phase)。下面的那一個敘述是正確描述溴化三甲基正辛基銨作為有效的相轉移劑的性質？（2 分）

- (a) 溴化三甲基正辛基銨分子的一端有正電性，另一端有負電性。
- (b) 溴化三甲基正辛基銨分子的一端具有親水性，另一端具有疏水性。
- (c) 溴化三甲基正辛基銨分子的一端是酸性，另一端為鹼性。

4B-2 正確答案：(b)

4B-3  $\text{NaBH}_4$  在這個方法中是何種角色？（2分）

- (a) 還原劑
- (b) 氧化劑
- (c) 中和劑
- (d) 錯合劑

4B-3 正確答案：(a)

4B-4 如果黃金奈米粒子的直徑大小是 3 nm，在這個粒子中有多少個 Au 原子？(Au 原子的半徑為 0.144 nm)。從下列的答案中選擇正確的答案並且寫下你的計算過程。（8分）

- (a)  $10^2$
- (b)  $10^3$
- (c)  $10^4$
- (d)  $10^5$

4B-4 正確答案：(b)  $10^3$

計算步驟：

$$\because V_{AuNPs} = \frac{4}{3} \times \pi \times r_{AuNPs}^3$$

$$V_{Au} = \frac{4}{3} \times \pi \times r_{Au}^3$$

$$\therefore N_{Au} = \frac{V_{AuNPs}}{V_{Au}} = \frac{\frac{4}{3} \times \pi \times r_{AuNPs}^3}{\frac{4}{3} \times \pi \times r_{Au}^3} = \left( \frac{r_{AuNPs}}{r_{Au}} \right)^3 = \left( \frac{15 \text{ \AA}}{1.44 \text{ \AA}} \right)^3 \approx 1000$$

4B-5 在黃金奈米粒子的表面上的金原子佔所有金原子的百分率為多少？從下列的答案中選擇正確的答案並且寫下你的詳細計算過程。（8分）

- (a) 20-30%
- (b) 40-50%
- (c) 60-70%
- (d) 80-90%

4B-5 正確答案：(b) 40-50%

計算步驟：

方法 1：

$$4/3 \times \pi \times r_{\text{AuNPs}}^3 = 4/3 \times \pi \times r_{\text{Au}}^3 \times N_{\text{Au}} \quad \therefore r_{\text{AuNPs}}^3 = r_{\text{Au}}^3 \times N_{\text{Au}}$$

$$\text{Surface area of a gold nanoparticle : } S_{\text{AuNPs}} = 4\pi r_{\text{AuNPs}}^2$$

$$\therefore S_{\text{AuNPs}} = 4\pi r_{\text{Au}}^2 N_{\text{Au}}^{2/3}$$

$$N_S \approx S_{\text{AuNPs}} / \pi r_{\text{Au}}^2 = 4 N_{\text{Au}}^{2/3}$$

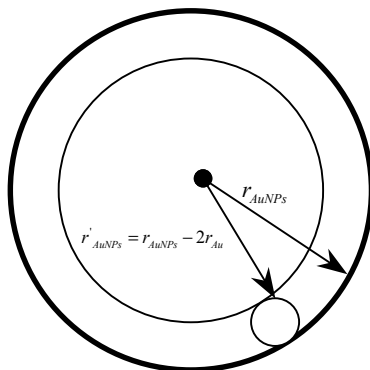
$$P \approx N_S / N_{\text{Au}} = 4 / N_{\text{Au}}^{1/3}$$

$$N_{\text{Au}} \approx 1000$$

$$P \approx 40\%$$

或

方法 2：



$$P\% \approx \frac{\frac{V_{\text{AuNPs}} - V'_{\text{AuNPs}}}{V_{\text{Au}}}}{\frac{V_{\text{AuNPs}}}{V_{\text{Au}}}} \times 100\% = \frac{\left(\frac{r_{\text{AuNPs}}}{r_{\text{Au}}}\right)^3 - \left(\frac{r'_{\text{AuNPs}}}{r_{\text{Au}}}\right)^3}{\left(\frac{r_{\text{AuNPs}}}{r_{\text{Au}}}\right)^3} \times 100\% = \frac{(15\text{\AA})^3 - (12.12\text{\AA})^3}{(15\text{\AA})^3} \times 100\% \approx 47\%$$

### 問題 5：路易士結構 (Lewis Structure)

分子的路易士結構是呈現分子內原子的價層電子的分佈情形。這個表現方式是以 G. N. Lewis 來命名。畫路易士結構的規則是從數千個分子的觀察中歸納出來的，最穩定的分子中的原子的電子組態皆為稀有氣體的電子組態。雖然這個規則不一定正確，但是也適用於大部分的情況，因此對畫分子結構是一個好的開始。

5-1 畫出下列分子的路易士結構，如果有一個以上之路易士結構，至少要畫出兩個結構。(4分)

- (a) N<sub>2</sub>
- (b) NH<sub>3</sub>
- (c) O<sub>3</sub>
- (d) SO<sub>3</sub>

5-1

(a)  $:\text{N}\equiv\text{N}:$  (b)  $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{N} \\ | \\ \text{H} \end{array}$  (c)  $\begin{array}{c} \text{O}=\text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array}$   $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{O}=\text{O} \end{array}$

(d)  $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{S} \\ // \\ \text{O} \end{array}$   $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{S} \\ // \\ \text{O} \end{array}$

註：(a) 和(b) 各占 1 分；(c) 和(d) 至少有兩個共振式(每個共振式各 0.5 分)  
點、線和箭頭必須正確表示。

是正確答案

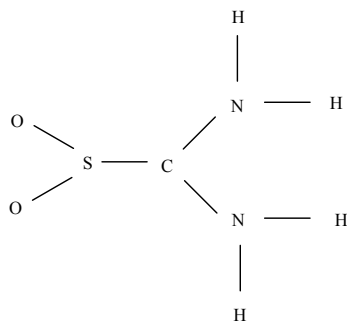
然而

是不正確的。

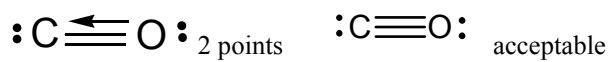
5-2 畫出一氧化碳之路易士結構，並且寫出一氧化碳中碳和氧之形式電荷 (formal charge)和氧化態。(4分)

S,S-二二氧化硫脒 [Thiourea-S,S-dioxide, O<sub>2</sub>SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]之結構如下，





5-2

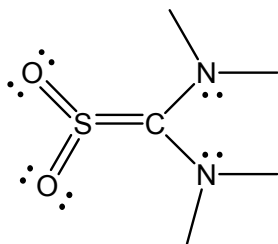


形式電荷       $\text{C}^{-1}$  ;  $\text{O}^{+1}$       1分 (各 0.5分)

氧化態       $\text{C}^{2+}$  ;  $\text{O}^{2-}$       1分 (各 0.5分)

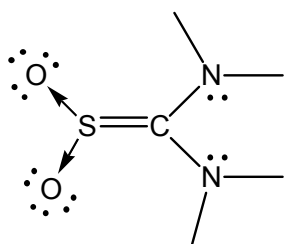
5-3 假設 S,S- 二氧化硫脲中的所有原子的形式電荷都是 0，畫出 S,S- 二氧化硫脲 (thiourea-S,S-dioxide) 的路易士結構。(4分)

5-3



這個結構

是正確的。



這個結構

包含形式電荷，是錯誤的。

5-4 根據價層電子對排斥模型 (Valence Shell Electron Pair Repulsion, VSEPR) 和你在上題(5-3)對 S,S-二氧化硫脒 (thiourea-S,S-dioxide) 的路易士結構的預測，硫，碳，氮和周圍原子是以何種幾何形狀排列？（6分）

5-4a 硫和周圍原子是以何種幾何形狀排列？

- (a) 三角錐形
- (b) 三角平面
- (c) T-形

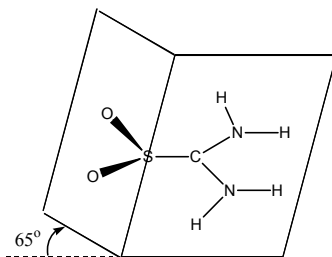
5-4b 碳和周圍原子是以何種幾何形狀排列？

- (a) 三角錐形
- (b) 三角平面
- (c) T-形

5-4c 氮和周圍原子是以何種幾何形狀排列？

- (a) 三角錐形
- (b) 三角平面
- (c) T-形

通常分子結構是由 X-射線繞射法來分析訂定的。根據這個方法，S,S-二氧化硫脒的結構如下：

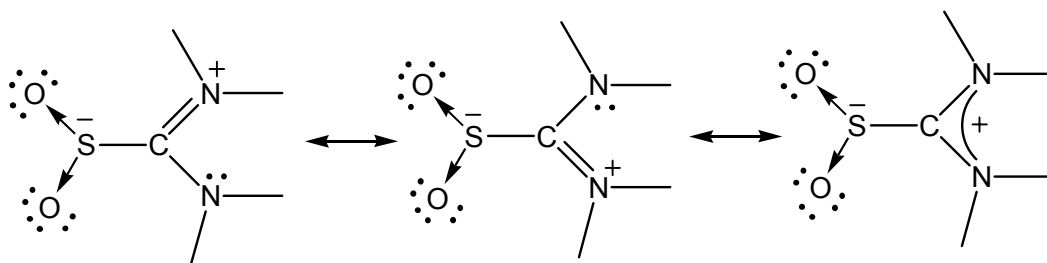


所有 N, H 原子和 S, C 原子同平面，而 OSO 面和 SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 面有一夾角為 65°。

- 5-4 S : (b) 三角平面 (2分)  
C : (b) 三角平面 (2分)  
N : (a) 三角錐型 (2分)

5-5 畫出一路易士結構和其共振結構，此結構和測定出來的結構是吻合的。(6分)

5-5



路易士結構顯示(1) 硫原子(S)上的負電荷, 以及(2) C=N 雙鍵在氮原子上的正電荷(或相關的共振式): 3分

顯示未定域的 C=N 雙鍵之共振式:(1分)

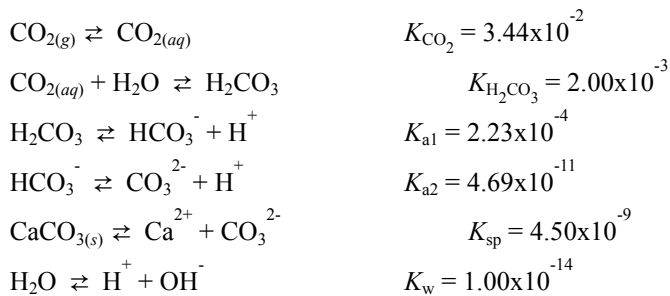
表示 S→O 配位鍵的結構:(1分)

### 問題 6：水的鹼度和 CO<sub>2</sub> 的溶解度

水接受 H<sup>+</sup> 離子的能力稱為鹼度(alkalinity)。鹼度在水處理和天然水中的化學和生物是重要的。通常, 在水中呈現鹼度的鹼性物質有 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 OH<sup>-</sup>。在 pH 值低於 7 時, 在水中 H<sup>+</sup> 顯著降低鹼度。因此, 在僅有 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 OH<sup>-</sup> 提供鹼度的介質, 鹼度的完全方程式可以表示為

$$\text{鹼度} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

不同物質提供鹼度的程度依據 pH 值而改變。有關的化學方程式和平衡常數(在 298 K)如下:



注意： 必須寫出計算式。

6-1 天然水體(河川水或湖水)通常含有溶解的 CO<sub>2</sub>。天然水在 pH 7.00 時, [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] : [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] : [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]比率是: (4分)

(a) : 1.00 : (b)。 計算(a)和(b)。

6-1  $[H^+] = 1.00 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$   
 $K_{a1} = [HCO_3^-][H^+] / [H_2CO_3] = 2.23 \times 10^{-4}$ ,  $[HCO_3^-] / [H_2CO_3] = 2.23 \times 10^3$   
 $K_{a2} = [CO_3^{2-}][H^+] / [HCO_3^-] = 4.69 \times 10^{-11}$ ,  $[CO_3^{2-}] / [HCO_3^-] = 4.69 \times 10^{-4}$   
 $\therefore [H_2CO_3] : [HCO_3^-] : [CO_3^{2-}] = 4.48 \times 10^{-4} : 1.00 : 4.69 \times 10^{-4}$

(a) (b)

6-2 大氣中的氣體  $CO_2$  可以視為與空氣平衡時水中鹼度的一個提供源。在  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,  $298 \text{ K}$  無污染空氣含  $0.0360\%$  (莫耳比率)的  $CO_2$ , 計算與無污染空氣平衡之純水中  $CO_{2(aq)}$  的濃度 (mol/L)。(假設標準壓力 =  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) (4 分)

如果你無法解答上題，可以假設  $CO_{2(aq)}$  濃度 =  $1.11 \times 10^{-5} \text{ M}$ , 繼續以下的計算。

在水中的溶解度(S)可以定義為  $S = [CO_{2(aq)}] + [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$ 。水和  $298 \text{ K}$ ,  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$  無污染空氣的大氣之  $CO_2$  平衡，水中溶解度會隨鹼度改變。

6-2  $P_{CO_2} = (1.01 \times 10^5 \text{ Pa}) \times 3.60 \times 10^{-4} = 36.36 \text{ Pa}$   
 $[CO_{2(aq)}] = K_{CO_2} \times P_{CO_2} = 0.0344 \times (36.36 \text{ Pa} / 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}) = 1.24 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

6-3 計算大氣  $CO_2$  在純水中的溶解度(mol/L)。忽略水的解離。(6 分)

6-3(a) 溶解度 =  $[CO_{2(aq)}] + [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$   
 $\approx [CO_{2(aq)}] + [HCO_3^-]$  (3 分)  
 $([H_2CO_3] = [CO_{2(aq)}] \times K_{H_2CO_3} = 2.48 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$  and  $[CO_3^{2-}] = K_{a2} / ([H^+] / [HCO_3^-])$   
 $= K_{a2} = 4.69 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$ , 皆可被忽略)  
 $[H^+][HCO_3^-] / [CO_{2(aq)}] = K_{a1} K_{H_2CO_3} = (2.23 \times 10^{-4}) \cdot (2.00 \times 10^{-3}) = 4.46 \times 10^{-7}$   
 由 6-2,  $[CO_{2(aq)}] = 1.24 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,  
 $[H^+] = [HCO_3^-] = 2.35 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$   
 $\therefore$  溶解度 =  $[CO_{2(aq)}] + [HCO_3^-] = 1.24 \times 10^{-5} + 2.35 \times 10^{-6}$   
 $= 1.48 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  (3 分)

6-3(b) (使用  $[CO_{2(aq)}] = 1.11 \times 10^{-5} \text{ M}$  來計算)

溶解度 =  $[CO_{2(aq)}] + [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$   
 $\approx [CO_{2(aq)}] + [HCO_3^-]$  (3 points)  
 $([H_2CO_3] = [CO_{2(aq)}] \times K_{H_2CO_3} = 2.22 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$  and  $[CO_3^{2-}] = K_{a2} / ([H^+] / [HCO_3^-])$   
 $= K_{a2} = 4.69 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$ , 皆可被忽略)

$$[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_2(\text{aq})] = K_{a1}K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = (2.23 \times 10^{-4}) \cdot (2.00 \times 10^{-3}) = 4.46 \times 10^{-7}$$

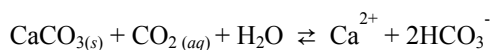
由 6-2,  $[\text{CO}_2(\text{aq})] = 1.11 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,

$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] = 2.225 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\therefore \text{溶解度} = [\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{HCO}_3^-] = 1.11 \times 10^{-5} + 2.225 \times 10^{-6} = 1.34 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \quad (3 \text{ 分})$$

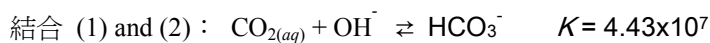
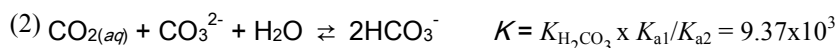
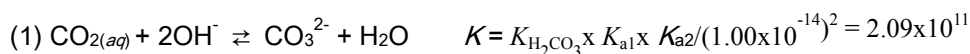
6-4 計算大氣  $\text{CO}_2$  在起初含  $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$   $\text{NaOH}$  的水中的溶解度(mol/L)。 (6 分)

在 At 298 K,  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$  無污染空氣與飽和  $\text{CaCO}_3$  天然水平衡。存在的主要平衡如下：



6-4(a) (使用  $[\text{CO}_2(\text{aq})] = 1.24 \times 10^{-5} \text{ M}$  來計算)

由下式可知，在  $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  青氧化鈉溶液中，二氧化碳的溶解度較高：



此反應具有很大的  $K$  值，所有氫氧根離子最後都會轉換成碳酸氫根離子，

$$\therefore [\text{HCO}_3^-] \approx 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \quad (4 \text{ 分})$$

$$[\text{OH}^-] = 1.82 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = 5.49 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 8.54 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

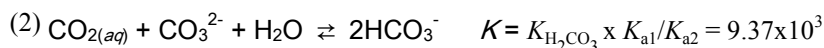
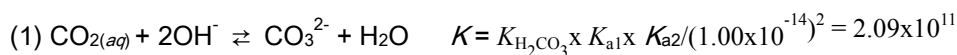
$$\therefore \text{溶解度} = [\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$\approx [\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = 1.24 \times 10^{-5} + 1.00 \times 10^{-3} + 8.54 \times 10^{-6} = 1.02 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

(2 分)

6-4(b) (使用  $[\text{CO}_2(\text{aq})] = 1.11 \times 10^{-5} \text{ M}$  來計算)

由下式可知，在  $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  氫氧化鈉溶液中，二氧化碳的溶解度大幅提高：



結合 (1) and (2) :  $\text{CO}_{2(aq)} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- \quad K = 4.43 \times 10^7$

此反應具有很大的  $K$  值，所有的氫氧根離子最後都會轉換為碳酸氫根離子

$$\therefore [\text{HCO}_3^-] \approx 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \quad (4 \text{ 分})$$

$$[\text{OH}^-] = 1.82 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = 5.49 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 8.54 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\therefore \text{溶解度} = [\text{CO}_{2(aq)}] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$\approx [\text{CO}_{2(aq)}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = 1.11 \times 10^{-5} + 1.00 \times 10^{-3} + 8.54 \times 10^{-6} = \mathbf{1.02 \times 10^{-3} \text{ mol/L}}$$

(2 分)

6-5 計算上列方程式的平衡常數。(4 分)

如果你無法解答上題，可以假設平衡常數為  $K_{\text{eq}} = 5.00 \times 10^{-5}$ ，繼續以下的計算。

$$6-5 \quad K_{\text{eq}} = K_{\text{sp}} \times K_{\text{H}_2\text{CO}_3} \times K_{\text{a1}}/K_{\text{a2}}$$

$$= (4.50 \times 10^{-9}) \times (2.00 \times 10^{-3}) \times (2.23 \times 10^{-4}) / (4.69 \times 10^{-11}) = \mathbf{4.28 \times 10^{-5}} \quad (4 \text{ 分})$$

6-6 計算飽和  $\text{CaCO}_3$  天然水與大氣  $\text{CO}_2$  平衡時， $\text{Ca}^{2+}$  的濃度(mg/L)。(6 分)

如果你無法解答上題，可以假設  $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$  濃度 = 40.1 mg/L，繼續以下的計算。

6-6(a)

(使用  $K_{\text{eq}} = 4.28 \times 10^{-5}$  and  $[\text{CO}_{2(aq)}] = 1.24 \times 10^{-5} \text{ M}$  來計算)

$$\text{質量平衡: } [\text{HCO}_3^-] = 2[\text{Ca}^{2+}] \quad (3 \text{ 分})$$

$$\text{由 6-5, } K = 4.28 \times 10^{-5} = [\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2 / [\text{CO}_{2(aq)}] = [\text{Ca}^{2+}](2[\text{Ca}^{2+}])^2 / [\text{CO}_{2(aq)}]$$

$$\text{由 6-2, } [\text{CO}_{2(aq)}] = 1.24 \times 10^{-5} \text{ mol/L,}$$

$$\therefore [\text{Ca}^{2+}] = 0.510 \times 10^{-3} \text{ mol/L} = 20.5 \text{ mg/L} \quad (3 \text{ 分})$$

6-6(b)

(使用  $K_{\text{eq}} = 5.00 \times 10^{-5}$  and  $[\text{CO}_{2(aq)}] = 1.11 \times 10^{-5} \text{ M}$  來計算)

$$\text{質量平衡: } [\text{HCO}_3^-] = 2[\text{Ca}^{2+}] \quad (3 \text{ 分})$$

$$\text{由 6-5, } K = 5.00 \times 10^{-5} = [\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2 / [\text{CO}_{2(aq)}] = [\text{Ca}^{2+}](2[\text{Ca}^{2+}])^2 / [\text{CO}_{2(aq)}]$$

$$\text{由 6-2, } [\text{CO}_{2(aq)}] = 1.11 \times 10^{-5} \text{ mol/L,}$$

$$\therefore [\text{Ca}^{2+}] = 0.5177 \times 10^{-3} \text{ mol/L} = 20.75 \text{ mg/L} \quad (3 \text{ 分})$$

6-6(c)

(使用  $K_{eq} = 5.00 \times 10^{-5}$  and  $[\text{CO}_{2(aq)}] = 1.24 \times 10^{-5} \text{ M}$  來計算)

質量平衡： $[\text{HCO}_3^-] = 2[\text{Ca}^{2+}]$  (3 points)

由 6-5,  $K = 5.00 \times 10^{-5} = [\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2 / [\text{CO}_{2(aq)}] = [\text{Ca}^{2+}](2[\text{Ca}^{2+}])^2 / [\text{CO}_{2(aq)}]$

由 6-2,  $[\text{CO}_{2(aq)}] = 1.24 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,

$$\therefore [\text{Ca}^{2+}] = 0.5372 \times 10^{-3} \text{ mol/L} = 21.53 \text{ mg/L} \quad (3 \text{ 分})$$

6-6(d)

(使用  $K_{eq} = 4.28 \times 10^{-5}$  and  $[\text{CO}_{2(aq)}] = 1.11 \times 10^{-5} \text{ M}$  來計算)

質量平衡： $[\text{HCO}_3^-] = 2[\text{Ca}^{2+}]$  (3 points)

由 6-5,  $K = 4.28 \times 10^{-5} = [\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2 / [\text{CO}_{2(aq)}] = [\text{Ca}^{2+}](2[\text{Ca}^{2+}])^2 / [\text{CO}_{2(aq)}]$

由 6-2,  $[\text{CO}_{2(aq)}] = 1.11 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,

$$\therefore [\text{Ca}^{2+}] = 0.4916 \times 10^{-3} \text{ mol/L} = 19.70 \text{ mg/L} \quad (3 \text{ 分})$$

6-7 計算上題的鹼度(mol/L)。 (6 分)

6-7

$\text{HCO}_3^-$  (碳酸氫根) 是溶液中主要的物質

此溶液的 pH 值可估計為  $\text{pH} = (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})/2 = (3.65 + 10.33)/2$

$= 6.99 \approx 7.00$ ,  $K_{a1}$  和  $K_{a2}$  是碳酸( $\text{H}_2\text{CO}_3$ )的解離常數

當 pH 7.00,  $[\text{OH}^-]$ 和 $[\text{H}^+]$ 皆可被忽略。此外,  $[\text{CO}_3^{2-}] \ll [\text{HCO}_3^-]$  (由 6-1)

鹼度 =  $[\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \approx [\text{HCO}_3^-]$  (3 分)

由 6-6, mass balance,  $[\text{HCO}_3^-] = 2[\text{Ca}^{2+}]$

= (a)  $1.02 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  (using  $[\text{Ca}^{2+}]_{(aq)}$  from 6-6(a))

(b)  $1.035 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  (using  $[\text{Ca}^{2+}]_{(aq)}$  from 6-6(b))

(c)  $1.0744 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  (using  $[\text{Ca}^{2+}]_{(aq)}$  from 6-6(c))

(d)  $0.9831 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  (using  $[\text{Ca}^{2+}]_{(aq)}$  from 6-6(d))

(e)  $2.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  (assuming  $[\text{Ca}^{2+}]_{(aq)} = 40.1 \text{ mg/L}$ )

$\therefore$  鹼度 = (a) 或 (b) 或(c) 或(d) 或(e) (3 分)

6-8 在一個飽和  $\text{CaCO}_3$  的地下湖，水中含高量的  $\text{CO}_2$ 。湖水  $\text{Ca}^{2+}$  濃度高達  $100 \text{ mg/L}$ 。假設湖和其上方的空氣是一個密閉系統，計算與此含  $\text{Ca}^{2+}$  水平衡的空氣中  $\text{CO}_2(\text{Pa})$  之有效分壓力(effective pressure)。(4 分)

6-8(a)

(使用  $K_{\text{eq}} = 4.28 \times 10^{-5}$  來計算)

質量平衡： $[\text{HCO}_3^-] = 2[\text{Ca}^{2+}]$

$[\text{Ca}^{2+}] = 100 \text{ mg/L} = 2.50 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

代入  $K_{\text{eq}} = 4.28 \times 10^{-5} = [\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2 / [\text{CO}_2(\text{aq})] = 4[\text{Ca}^{2+}]^3 / [\text{CO}_2(\text{aq})]$

$[\text{CO}_2(\text{aq})] = 1.46 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  (2 分)

$P_{\text{CO}_2} = ([\text{CO}_2(\text{aq})] / K_{\text{CO}_2}) \times 1.01 \times 10^5 \text{ Pa} = 4.28 \times 10^3 \text{ Pa}$  (2 分)

6-8(b)

(使用  $K_{\text{eq}} = 5.00 \times 10^{-5}$  來計算)

質量平衡： $[\text{HCO}_3^-] = 2[\text{Ca}^{2+}]$

$[\text{Ca}^{2+}] = 100 \text{ mg/L} = 2.50 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

代入  $K_{\text{eq}} = 5.00 \times 10^{-5} = [\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2 / [\text{CO}_2(\text{aq})] = 4[\text{Ca}^{2+}]^3 / [\text{CO}_2(\text{aq})]$

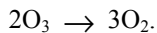
$[\text{CO}_2(\text{aq})] = 1.25 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  (2 分)

$P_{\text{CO}_2} = ([\text{CO}_2(\text{aq})] / K_{\text{CO}_2}) \times 1.01 \times 10^5 \text{ Pa} = 3.67 \times 10^3 \text{ Pa}$  (2 分)

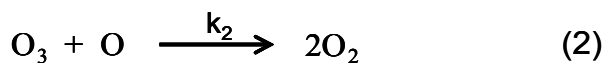
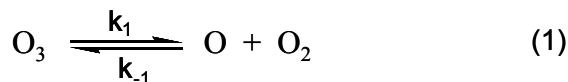
### 問題 7：臭氧的動力行為

Ozone ( $\text{O}_3$ )是氧的一種形態。它是平流層中的一個天然成份，遮蔽地球免於破壞生命體的紫外光照射。當臭氧在這個區域吸收光，會轉化成氧分子。

關於臭氧分解的全反應，



其中一種被推斷的反應機構(mechanisms)表示如下



其中  $k_1$ ， $k_{-1}$  和  $k_2$  為速率常數。



- 7-1 根據上述的反應機構，假設第 2 步驟是不可逆的步驟， $O_3$ ， $O_2$ ，和  $O$  對時間  $t$  的形成(或消耗)微分速率方程式各為何？（6 分）

7-1

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_1[O_3] - k_{-1}[O][O_2] + k_2[O_3][O]$$

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = -k_1[O_3] + k_{-1}[O][O_2] - 2k_2[O_3][O]$$

$$-\frac{d[O]}{dt} = -k_1[O_3] + k_{-1}[O][O_2] + k_2[O_3][O]$$

- 7-2 以適當的假設，可以簡化得到速率定律。假設氧原子(O)很快達到平衡，它的濃度可以由反應(1)的平衡常數求得。第二步驟是速率決定步驟。在此近似平衡(equilibrium approximation)狀態下，推演出消耗  $O_3$ (以  $O_2$  和  $O_3$  濃度為函數)的微分速率方程式。（6 分）

7-2

平衡常數  $K$  可表示為

$$K = \frac{[O][O_2]}{[O_3]} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

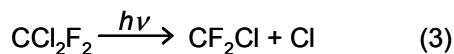
$$[O] = \frac{k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2]}$$

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_2[O_3][O] = \frac{k_1 k_2 [O_3]^2}{k_{-1}[O_2]}$$

- 7-3 另外一種常做的假設為氧原子產生的速率和消耗速率相等，稱為衡穩狀態(steady state)。在近似衡穩狀態(steady state approximation)下，也就是說  $d[O]/dt = 0$ 。證明速率方程式是：

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{2k_1 k_2 [O_3]^2}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]} \quad (6 \text{ 分})$$

大氣層上端破壞臭氧( $2O_3 \rightarrow 3O_2$ )的一個途徑是以佛利昂(Freons)催化。例如，當  $CCl_2F_2$  (Freon-12)流動到大氣層上端，紫外光可以依據下列反應光解  $CCl_2F_2$  產生  $Cl$  原子：



7-3

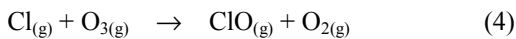
$$-\frac{d[O]}{dt} = 0$$

$$-k_1[O_3] + k_{-1}[O][O_2] + k_2[O_3][O] = 0$$

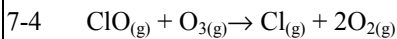
因此

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = 2k_2[O_3][O] = \frac{2k_1k_2[O_3]^2}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}$$

7-4 氯原子能作為破壞臭氧的催化劑。被推斷以 Cl 催化的反應機構，其緩慢反應的第一步如下：  
(8 分)



假設此為一個兩個步驟的反應機構，推斷此反應機構的第二個步驟。



7-5 以 Cl 催化破壞臭氧的活化能為 2.1 kJ/mol，而沒有催化劑反應的活化能為 14.0 kJ/mol。計算在 25 °C 時催化反應對未催化反應的速率常數比。假設兩個反應的頻率因數( frequency factor) 相同。(4 分)

7-5

根據方程式

$$k = A \exp(-E_a/RT),$$

速率常數的比例為

$$\text{Ratio} = \exp[(14.0 - 2.1) \times 1000 / (8.314 \times 298)] = 122.$$

### 問題 8：蛋白質的摺疊

大部分的蛋白質是以兩種形狀存在，原始形狀(native form)和未摺疊形狀(unfolded form)，這兩種形狀被熱或化學變性(denatured)時，不會在平衡時有其他的中間產物產生。對這些蛋白質，摺疊和未摺疊(folding-unfolding)間的平衡可用下面之化學方程式來表示：



N 表示摺疊態(folded state or native state)，U 表示未摺疊態(unfolded state or denatured state)。K(T) 是再節對溫度 T 時的平衡常數。

8-1 在平衡時，假設原始態和變性態之量一樣，平衡常數為何？（2 分）

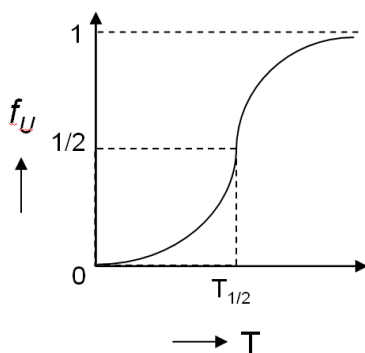
8-1 正確答案：1

8-2 在平衡時，假設原始態和變性態之量一樣，這個過程的標準自由能差 ( $\Delta G^\circ(T)$ ) 為何？以 SI 單位表示。（2 分）

8-2 正確答案：0 kJ/mol

8-3  $(C_N)_{eq}$  是表示 N 的平衡濃度， $(C_U)_{eq}$  是表示 U 的平衡濃度，C 是表示所有蛋白質的濃度。再平衡時，未摺疊態占總蛋白質之分量為  $f_U = (C_U)_{eq}/C$ 。用平衡常數，K，來推論出一表示  $f_U$  的方程式。寫下你的計算過程。（6 分）

當用加熱溶液來使蛋白質變性時，如下圖所示，未摺疊之蛋白質的分量會隨著溫度的增加而增加。



變性曲線之中點為  $f_U = 1/2$  和  $T = T_{1/2}$ 。 $T_{1/2}$  通常稱為變性溫度 (denaturation temperature)。當溫度高於  $T_{1/2}$ ， $f_U$  增加大於 1/2，但是當溫度低於  $T_{1/2}$ ， $f_U$  減少小於 1/2。

8-3

$$f_U = \frac{C_U^{eq}}{C_N^{eq} + C_U^{eq}} = \frac{C_U^{eq}/C_N^{eq}}{1 + C_U^{eq}/C_N^{eq}} = \frac{K}{1 + K}$$

8-4 在溫度低於和高於  $T_{1/2}$  時， $\Delta G^\circ(T)$  是正還是負？（4 分）

- (a) 不論是高於或是低於  $T_{1/2}$ ，都是負。
- (b) 不論是高於或是低於  $T_{1/2}$ ，都是正。
- (c) 當溫度低於  $T_{1/2}$  為正，當溫度高於  $T_{1/2}$  為負。

(d) 當溫度低於  $T_{1/2}$  為負，當溫度高於  $T_{1/2}$  為正。

8-4 (c) 當溫度低於  $T_{1/2}$  為正，當溫度高於  $T_{1/2}$  為負。

8-5 當溫度在下面兩種情況，標準吉布士自由能差 (standard Gibbs free energy change,  $\Delta G^\circ$ ) 會如何變化? (i) 當溫度在增加超過  $T_{1/2}$  時, (ii) 當溫度在減少低於  $T_{1/2}$  時。選擇你的答案: (4 分)

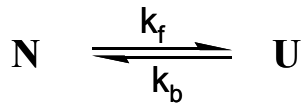
(a) 標準吉布士自由能差在這兩種情況下都會減少。

(b) 標準吉布士自由能差在這兩種情況下都會增加。

(c) 高於  $T_{1/2}$  時增加，但低於  $T_{1/2}$  時減少。

(d) 高於  $T_{1/2}$  時減少，但低於  $T_{1/2}$  時增加。

蛋白質未摺疊和重摺疊(unfolding and refolding) 之間的動力學是最近研究的一個重要課題。這個過程可以以下面的化學方程式來表示:



$k_f$  是表示向右的反應速率常數,  $k_b$  是表示向左的反應速率常數。不管是向右或是向左的反應, 都是基本反應, 也是一級反應。

8-5 (d) 高於  $T_{1/2}$  時減少，但低於  $T_{1/2}$  時增加。

8-6 對上面描述蛋白質摺疊和未摺疊 (folding-unfolding) 之間的反應的簡單化學方程式和基本的動力學步驟, 平衡常數  $K$  和反應速率  $k_f$  和  $k_b$  的關係為何? (2 分)

8-6 正確答案:  $K = k_f/k_b$

8-7 導出一整個反應的速率定律式 (rate law), 就是說  $dC_U/dt = ?$ 。只可使用速率常數,  $C_U$  和  $(C_U)_{eq}$  來表示此速率定律式。(6 分)

8-7 正確答案:  $dC_U/dt = -(k_f + k_b) [C_U - (C_U)_{eq}]$

計算步驟:

$$dC_U/dt = k_f C_N - k_b C_U$$

$$= k_f (C - C_U) - k_b C_U = k_f C - k_f C_U - k_b C_U = k_f C - (k_f + k_b) C_U \quad (1)$$

$$K = k_f/k_b = (C_U)_{eq}/(C_N)_{eq}$$

$$1/K = k_b/k_f = (C_N)_{eq}/(C_U)_{eq}$$

$$\Rightarrow k_b/k_f + 1 = (C_N)_{eq}/(C_U)_{eq} + 1$$

$$\Rightarrow (k_b + k_f)/k_f = [(C_N)_{eq} + (C_U)_{eq}]/(C_U)_{eq}$$

$$\Rightarrow (k_b + k_f)/k_f = C/(C_U)_{eq}$$

$$C = [(k_b + k_f) (C_U)_{eq}] / k_f$$

將 eq2 得到之 C 代入 eq1.

$$\text{可得} \quad k_f \{ [(k_b + k_f) (C_U)_{eq}] / k_f \} - (k_f + k_b) C_U$$

$$\Rightarrow [(k_b + k_f) (C_U)_{eq}] - (k_f + k_b) C_U$$

$$\Rightarrow - (k_f + k_b) [C_U - (C_U)_{eq}]$$

由此可知

$$\mathbf{dC_U/dt = - (k_f + k_b) [C_U - (C_U)_{eq}]}$$