

第三十二屆國際化學奧林匹亞競賽

理論測驗

哥本哈根，西元 2000 年 7 月 6 日（星期四）

Name

Student Code

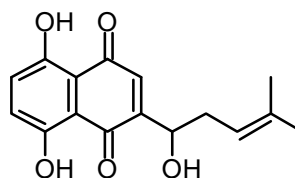
32nd IChO • 問題 1

10 分

具治療傷口藥效化合物的合成 (Synthesis of Compounds with Wound Healing Properties)



紫草寧 (Shikonin) 是一種紅色的有機化合物，可從一種生長在亞洲的植物 *Lithospermum erythrorhizon* 的根部提煉而得到。此種草藥的應用已有數世紀的歷史。而現今，此化合物依然被應用在療傷的軟膏上。



Shikonin

紫草寧

1-1 紫草寧 (Shikonin) 共有幾個立體異構物 (stereoisomers) 呢？

2

1 分

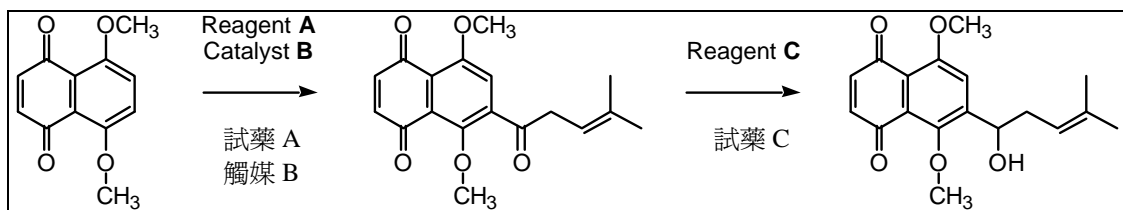
1-2 是否所有紫草寧 (Shikonin) 的立體異構物 (stereoisomers)，均具有相同的熔點 (melting point) 呢？

在恰當的選項下空格中，打 X

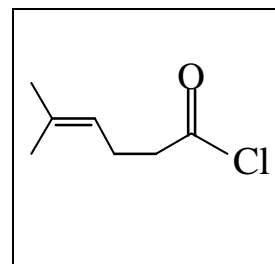
yes	no
x	

1 分

以下為紫草寧 Shikonin 合成途徑的一部份：



1-3 畫出試藥 A 的結構式 (structural formula) :



2分

1-4 在適當的選項格打 X，標示出試藥 A 的 IUPAC 學名

2-甲基-2-戊烯酰氯 (2-Methyl-2-pentenoyl chloride)

1-氯-4-甲基-3-戊烯 (1-Chloro-4-methyl-3-pentene)

4-甲基-3-戊烯酰氯 (4-Methyl-3-pentenoyl chloride)

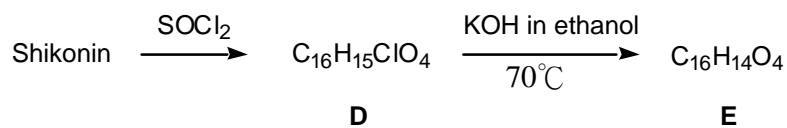
4-甲基-3-戊烯-1-醇 (4-Methyl-3-pentene-1-ol)

4,4-二甲基-3-丁烯酰氯 (4,4-Dimethyl-3-butenoyl chloride)

1-5 寫出試藥 C 的分子式 (molecular formula) :

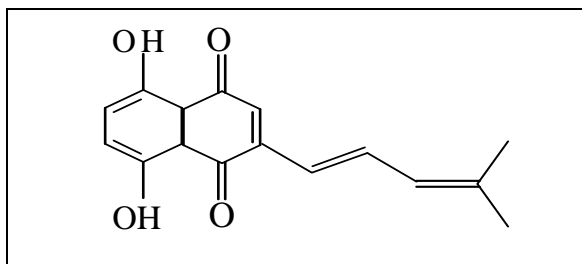
NaBH₄ 或 LiAlH₄

由於藥效佳，許多紫草寧衍生物 (Shikonin analogues) 相繼被合成，以檢驗其療效能否有所提升。以下是其中一種衍生化途徑：



ethanol: 乙醇

1-6 畫出化合物 **E** 的結構式
(structural formula) :



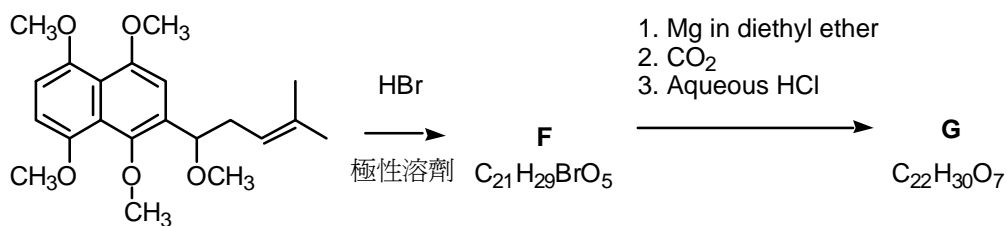
2分

1-7 化合物 **E**，可能有幾個立體異構物 (stereoisomers) 呢？

2

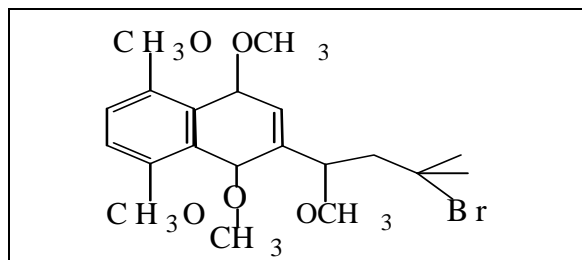
1分

以下是另一種紫草寧衍生物 (Shikonin analogues) 的衍生化途徑：



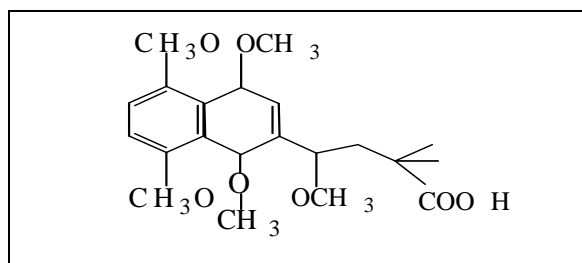
diethyl ether: 乙醚 ; aqueous HCl: 鹽酸

1-8 畫出化合物 **F** 的結構式
(structural formula) :



2分

1-9 畫出化合物 **G** 的結構式
(structural formula) :



3分

Name

Student Code

32nd IChO • 問題 2

10 分

丹麥與瑞典之間的橋樑



西元 2000 年 7 月 1 日，連接丹麥與瑞典的橋樑與隧道正式啓用。它包括了一條從哥本哈根到一個人工島的隧道，和由此人工島到瑞典馬模市的橋樑。建築時所使用的最主要材料為混凝土和鋼鐵。本題目與建築材料的生產與損壞時所牽涉到的化學反應有關。

混凝土主要由水泥，沙和小石頭組成。水泥主要的組成包含矽酸鈣和鋁酸鈣，是用磨細的泥土和石灰石加熱而製成的。在製造水泥的步驟中，會加入少量的石膏（ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ），主要是用來增進混凝土的凝固。而最後的步驟中，因溫度升高，會生成不需要的產物 $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 。其反應式如下：



以下是在 25 °C 時的熱力學數據，標準壓力：1.00 bar

化合物	$H^\ominus/(\text{kJ mol}^{-1})$	$S^\ominus/(\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-2021.0	194.0
$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-1575.0	130.5
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.8	188.6

氣體常數 Gas constant: $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0.08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$;
0 °C = 273.15K

- 2-1 計算由 1.00 kg 的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ ，完全變成爲 $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 時的 ΔH° (kJ)。試問此反應爲吸熱還是放熱反應。

$$\Delta H^\circ = -1575.0 \text{ kJ mol}^{-1} + 3/2 (-241.8) \text{ kJ mol}^{-1} - (-2021.0) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$= 83.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$n = m/M = 1000\text{g} / 172.18 \text{ g mol}^{-1} = 5.808 \text{ mol}$$

$$n\Delta H^\circ = \underline{484\text{kJ}}$$

x

以 x 號表示你的正確答案：吸熱反應

放熱反應

2分

- 2-2 25 °C 時，某密閉容器裝有 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ ， $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ，試計算容器內水蒸氣的平衡壓力 (bar)。

$$\Delta S^\circ = 130.5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} + 3/2 \times 188.6 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} - 194.05 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$= 219.4 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = 17886 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$K = [\text{P}(\text{H}_2\text{O})]^{3/2} = 7.35 \times 10^{-4} \text{ (bar)}$$

$$\text{P}(\text{H}_2\text{O}) = \underline{8.15 \times 10^{-3} \text{ bar}}$$

2分

2分

2-3 承上題 (2-2)，請計算當水蒸氣的平衡壓力為 1.00bar 時的溫度應為多少。
假設 ΔH^\ominus 與 ΔS^\ominus 不隨溫度而變化。

$$P(\text{H}_2\text{O}) = 1.00 \text{ bar} , \text{ 則 } K = 1.00 \text{ 及 } \Delta G^\ominus = -RT \ln K = 0$$

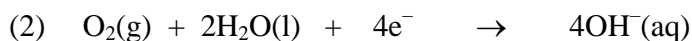
$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus$$

$$0 = 83300 \text{ JK}^{-1} - T \times 219.4 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

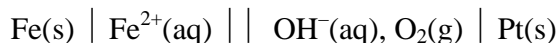
$$T = \underline{380 \text{ K}} \text{ 或 } \underline{107^\circ\text{C}}$$

2分

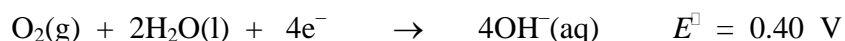
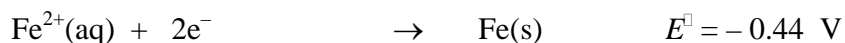
金屬的腐蝕牽涉到電化學反應，鐵的表面生鏽情形，其最初的電極反應式如下：



25 °C 時，建立一個電化學電池以顯示上述的電極反應，此電池可表示為：



25 °C 時，標準電極電位為：



能士特因子 (Nernst factor) : $RT \ln 10 / F = 0.05916 \text{ volt (at } 25^\circ\text{C)}$

法拉第常數 (Faraday constant) : $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$

2-4 計算 25 °C 時的標準電動勢 (標準電池電壓), E^\ominus 。

$$E^\ominus(\text{電池}) = E^\ominus(\text{右半電池}) - E^\ominus(\text{左半電池})$$

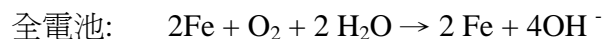
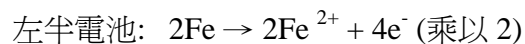
$$= 0.40 \text{ V} - (-0.44\text{V})$$

$$= \underline{-0.84 \text{ V}}$$

1分

2-5 寫出標準狀態時電池放電的總反應式。

氧化在負極發生, (即左半電池)



1分

2-6 計算 25 °C 時, 總電池反應的平衡常數。

$$K = [\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{OH}^-]^{-4} / p(\text{O}_2) \quad (\text{濃度單位為 M, 壓力為 bar})$$

$$\Delta G^0 = -nFE^0 = -RT \ln K$$

$$K = 6.2 \times 10^{56} (\text{M}^6 \text{bar}^{-1})$$

2分

2-7 標準狀態時, 上述的總反應在電流為 0.12 A 的情況下進行 24 小時。假設氧氣與水過量, 計算 24 小時中, 鐵 (Fe) 變成鐵離子 (Fe^{2+}) 的重量。

$$Q = It = 0.12\text{A} \times 24 \times 60 \times 60\text{s} = 10368 \text{ C}$$

$$n(\text{e}^-) = Q / F = 10368\text{C} / (96485 \text{ C mol}^{-1}) = 0.1075 \text{ mol}$$

$$m(\text{Fe}) = n(\text{Fe}) M(\text{Fe}) = (1/2) \times 0.1075 \text{ mol} \times 55.85 \text{ gmol}^{-1}$$

$$= \underline{3.0 \text{ g}}$$

2-8 由下述條件，計算 25 °C 時的電池電位 (E)。

$[\text{Fe}^{2+}] = 0.015 \text{ M}$, $\text{pH}_{\text{右邊半電池}} = 9.00$, $p(\text{O}_2) = 0.700 \text{ bar}$.

$$E(\text{電池}) = E^{\circ}(\text{電池}) - \frac{0.0596\text{v}}{n} \log \frac{[\text{Fe}^{+2}]^2 [\text{OH}^-]^4}{p(\text{O}_2)}$$

濃度為 M, 壓力為 bar

$$\text{pH} = 9.00 \text{ 即 } [\text{H}^+] = 10^{-9} \text{ M 及 } [\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{so } E = 0.084 \text{ v} - \frac{0.05916\text{v}}{4} \log \frac{0.015^2 (10^{-5})^4}{0.700} = 1.19 \text{ V}$$

2分

Name :

Student Code :

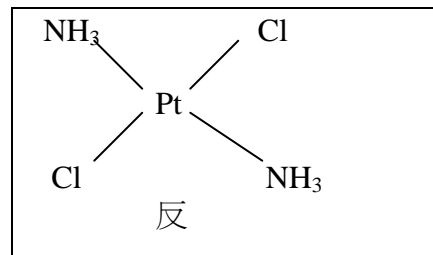
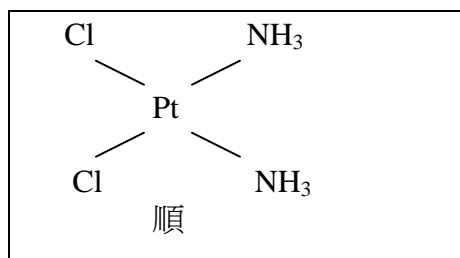
32nd IChO • 問題 3

9 分 s

無機生物化學 (Bioinorganic Chemistry)

平面四邊形錯合物，順-二氨二氯鉑(II) (*cis*-diamminedichloroplatinum(II)) 是一種可治療癌症的重要藥物。

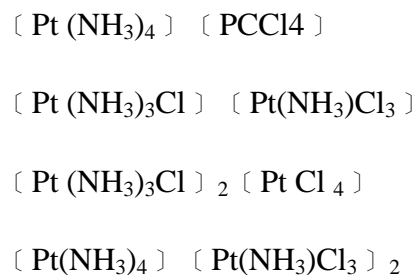
3-1 畫出順-和反-二氨二氯鉑(II)的結構，並標出何者為順式，何者為反式。



1 分

有好幾種離子化合物，其實驗式（簡式）與 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 相同

3-2 請寫出所有可能離子化合物的正確分子式。這些化合物應符合：1) 實驗式 (empirical formula) 均為 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ，2) 陰陽離子均由單一平面四邊形鉑(II)錯離子所構成，3) 均只含一種陽離子和一種陰離子。正確的分式必須清楚地顯示每一個化合物中的鉑(II)錯離子組成。



4 分

3-3 試問鉑(II)離子中的 5d 軌域共有幾個電子？

8

1 分

平面四邊形的價 d-軌域分裂情形，可視為將八面體在 z 軸上的兩個配基取消，而剩餘的四個配基在 x 和 y 軸上的鍵結變強。

3-4 一般的平面四邊形鉑(II)錯合物，其五個 5d 軌域中的哪一個軌域有最高的能量（也就是最不可能填入電子的軌域）？

5d $x^2 - y^2$, 在一四方平面錯合物, 四配子的原子, 在 x 及 y 軸上, 若填滿電子, 亦會有較密的電子密度

2 分

傳遞鐵蛋白 (Serum transferrin, 簡稱 Tf) 是一種單蛋白質, 在人體中的主要功能為運送鐵(III), 每一個 Tf 分子可結合兩個鐵(III)離子, 結合時, 兩個步驟的平衡常數 K_1 及 K_2 在 25 °C 下為:



在雙鐵的蛋白 $(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{Tf}$ 中, 兩個鐵結合於相似, 但非完全相同的位置上, 而兩種可能的單鐵蛋白 $(\text{Fe}^{\text{III}})\text{Tf}$ 則表示為: $\{\text{Fe}^{\text{III}}\cdot\text{Tf}\}$ 與 $\{\text{Tf}\cdot\text{Fe}^{\text{III}}\}$ 。在平衡時的相對量為: $K = [\{\text{Tf}\cdot\text{Fe}^{\text{III}}\}][\{\text{Fe}^{\text{III}}\cdot\text{Tf}\}]^{-1} = 5.9$.

- 3-5 請計算 K_1' 與 K_1'' 的值。 $K_1' = \frac{[(\text{Fe}^{\text{III}}\cdot\text{Tf})][\text{Fe}^{\text{III}}]^{-1}[\text{Tf}]^{-1}}{[(\text{Tf}\cdot\text{Fe}^{\text{III}})]}$ 與 $K_1'' = \frac{[(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{Tf}][\text{Fe}^{\text{III}}]^{-2}[\text{Tf}]^{-1}}{[(\text{Fe}^{\text{III}}\cdot\text{Tf})]^2}$ 分別為兩種單鐵蛋白的常數。

$$\text{單鐵蛋白濃度: } [(\text{Fe}^{\text{III}}\text{Tf})] = [(\text{Fe}^{\text{III}}\cdot\text{Tf})] + [(\text{Tf}\cdot\text{Fe}^{\text{III}})]$$

$$K_1' + K_1'' = K_1, \quad K_1' K_2 = K_1''$$

$$K_1' = \frac{K_1}{1+k} = \frac{4.7 \times 10^{20}}{1.59} \text{ M}^{-1} = \underline{\underline{6.8 \times 10^{19} \text{ M}^{-1}}}$$

$$K_1'' = K_1 - K_1' = (4.7 - 0.68) \times 10^{20} \text{ M}^{-1}$$

$$= \underline{\underline{4.0 \times 10^{20} \text{ M}^{-1}}}$$

4分

- 3-6 請計算 K_2' 與 K_2'' 的值。 $K_2' = \frac{[(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{Tf}][\text{Fe}^{\text{III}}]^{-2}[\text{Tf}]^{-1}}{[(\text{Fe}^{\text{III}}\cdot\text{Tf})]^2}$ 與 $K_2'' = \frac{[(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{Tf}][\text{Fe}^{\text{III}}]^{-2}[\text{Tf}]^{-1}}{[(\text{Tf}\cdot\text{Fe}^{\text{III}})]^2}$ 分別為由兩種不同單鐵蛋白形成雙鐵蛋白時的常數。

$$K_1' K_2' = K_1'' K_2'' = K_1 K_2$$

$$K_2' = \frac{K_1 K_2}{K_1'} = \frac{4.7 \times 10^{20} \text{ M}^{-1} \times 2.4 \times 10^{19} \text{ M}^{-1}}{6.8 \times 10^{19} \text{ M}^{-1}}$$

$$= \underline{\underline{1.7 \times 10^{20} \text{ M}^{-1}}}$$

$$K_1'' K_2'' = K_1 K_2$$

$$\text{So } K_2'' = \frac{K_1 K_2}{K_1''} = \frac{4.7 \times 10^{20} \text{ M}^{-1} \times 2.4 \times 10^{19} \text{ M}^{-1}}{4.0 \times 10^{20} \text{ M}^{-1}}$$

$$= \underline{\underline{2.8 \times 10^{19} \text{ M}^{-1}}}$$

4分

每一個結合的鐵(III)離子被不同配基的六個配位原子所包圍。除了碳酸根離子的兩個氧原子配位於金屬外，組成蛋白質的下列胺基酸側鍵上的一個有配位潛力原子也配位上去：一個天冬胺酸 (aspartate)、一個組胺酸 (histidine) 和兩個酪胺酸 (tyrosine)。

3-7 請問，傳遞鐵蛋白 (Tf) 中，配位於鐵上的六個原子共有幾個氧。

5

(= 2(CO₃²⁻) + 1 (Asp (O⁻))+2(2×Tyr(O⁻))

2分

Name:

Student Code :

32nd IChO • 問題 4

10 分

天然物 (A naturally occurring compound)

天然物 A，含有碳, 氫, 氧三種元素，其元素組成的質量百分比如下：

C: 63.2 %, H: 5.3%, O: 31.5%.

4-1 推導出化合物 A 的實驗式 (empirical formula) :



1 分

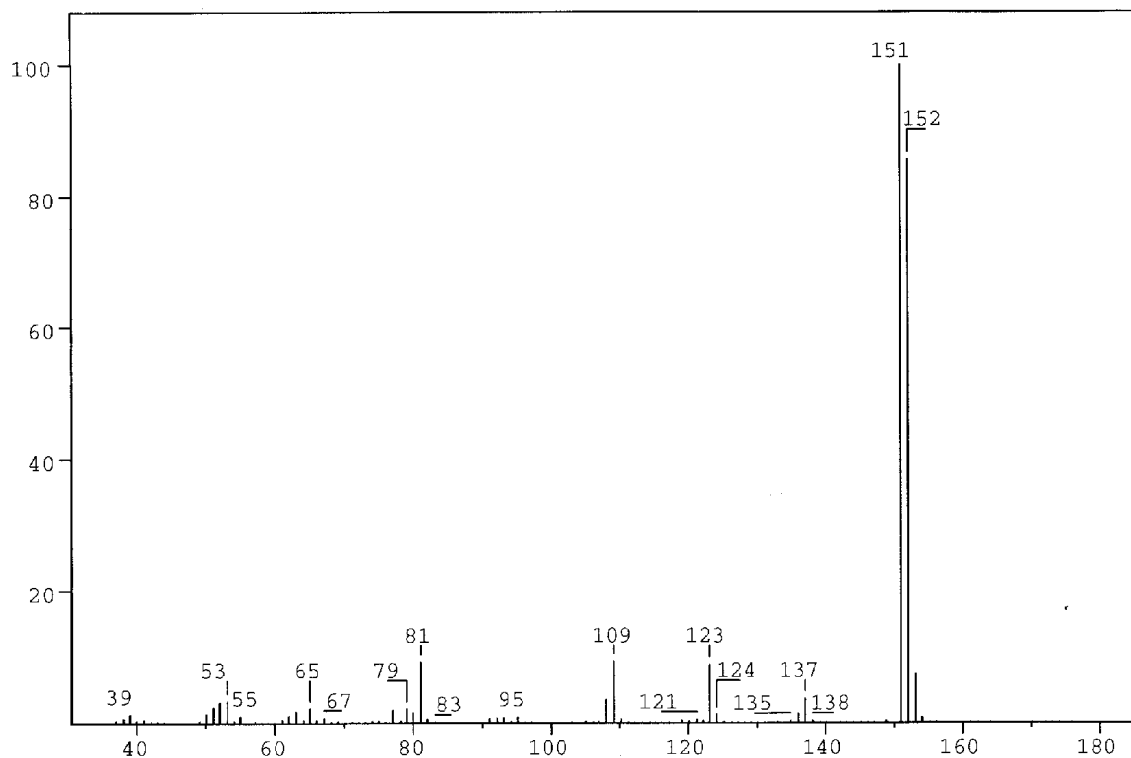


圖 1：天然物 A 的質譜圖 (mass spectrum)

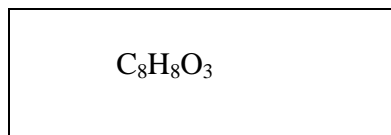
Name:

Student Code :

32nd IChO • 問題 4

10 分

4-2 寫出化合物 A 的分子式 (molecular formula)



1 分

若用氫氧化鈉水溶液，萃取天然物 A 乙醚溶液，則天然物 A 自乙醚中除去。若用碳酸氫鈉 (NaHCO_3) 水溶液進行萃取，則天然物 A 依然留在乙醚之中。

4-3 基於上述實驗觀察，天然物 A 屬於哪類化合物呢？在正確的空格中，打 X。

醇 alcohol 酚 phenol 醛 aldehyde 酮 ketone

酸 acid 酯 ester 醚 ether

1 分

天然物 A 與多倫試劑【Tollens' reagent, ($\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$)】作用，會引起銀鏡反應 (silver mirror)。

4-4 基於上述實驗觀察，天然物 A 具有哪一類的官能基？在正確的空格中，打 X。

hydroxy group of an alcohol
醇類的羥基

hydroxy group of a phenol
酚類的羥基

carbonyl group of an aldehyde
醛類的羰基

carbonyl group of a ketone
酮類的羰基

carboxylic group
羧基

ester group
酯基

alkoxy group of an ether
醚類的烷氧基

1 分

Name:

Student Code :

32nd IChO • 問題 4

10 分

積分值

Table of Integrals

FROM	TO	VALUE
10.00 PPM	9.69 PPM	0.94
7.56 PPM	7.32 PPM	1.91
7.15 PPM	6.92 PPM	0.93
6.41 PPM	6.20 PPM	0.94
4.02 PPM	3.89 PPM	3.10

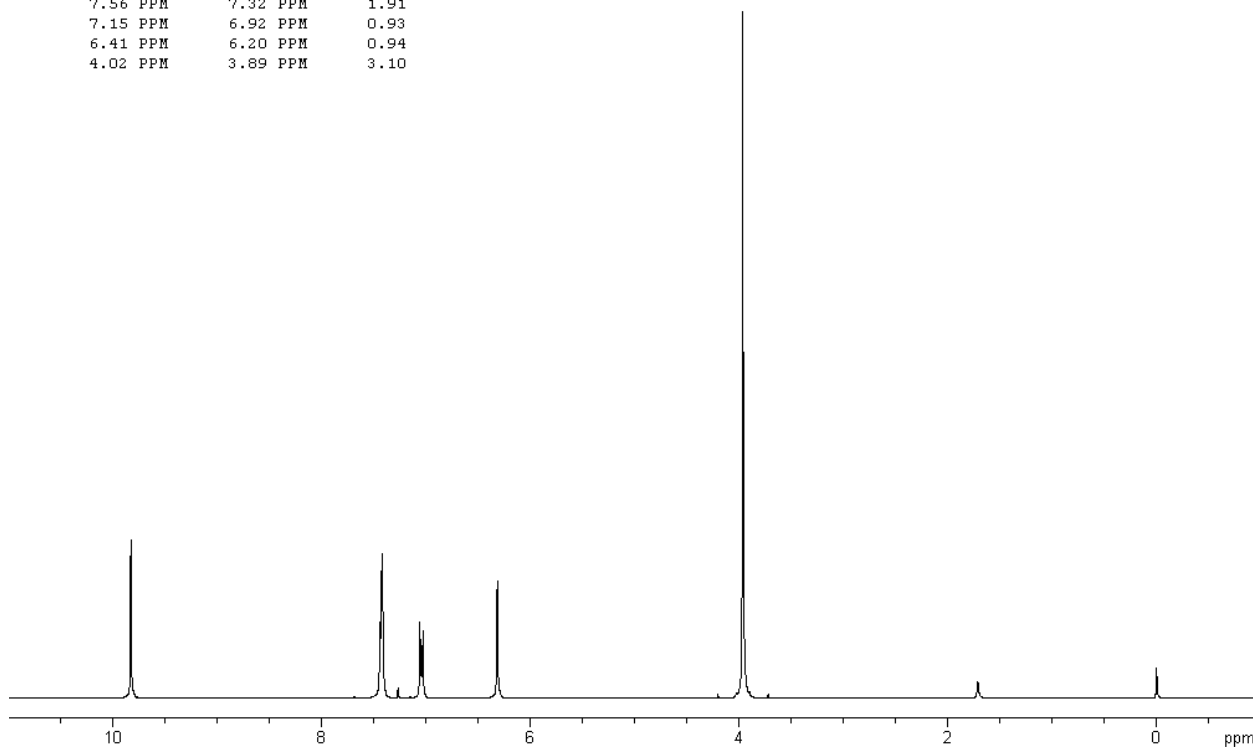


圖 2a

圖 2a 為化合物 A 的 300 MHz ^1H 核磁共振圖譜【溶劑為 CDCl_3 (7.27 ppm)，以四甲基矽(tetramethylsilane)為標準物】。在化學位移 3.9，6.3 和 9.8 ppm 的共振訊號為單重峰 (singlet)。圖 2b 為 6.9 – 7.6 ppm 區域的放大圖。

有關偶合常數與化學位移數值，請參考附表 (1)。

Name:

Student Code :

32nd IChO • 問題 4

10 分

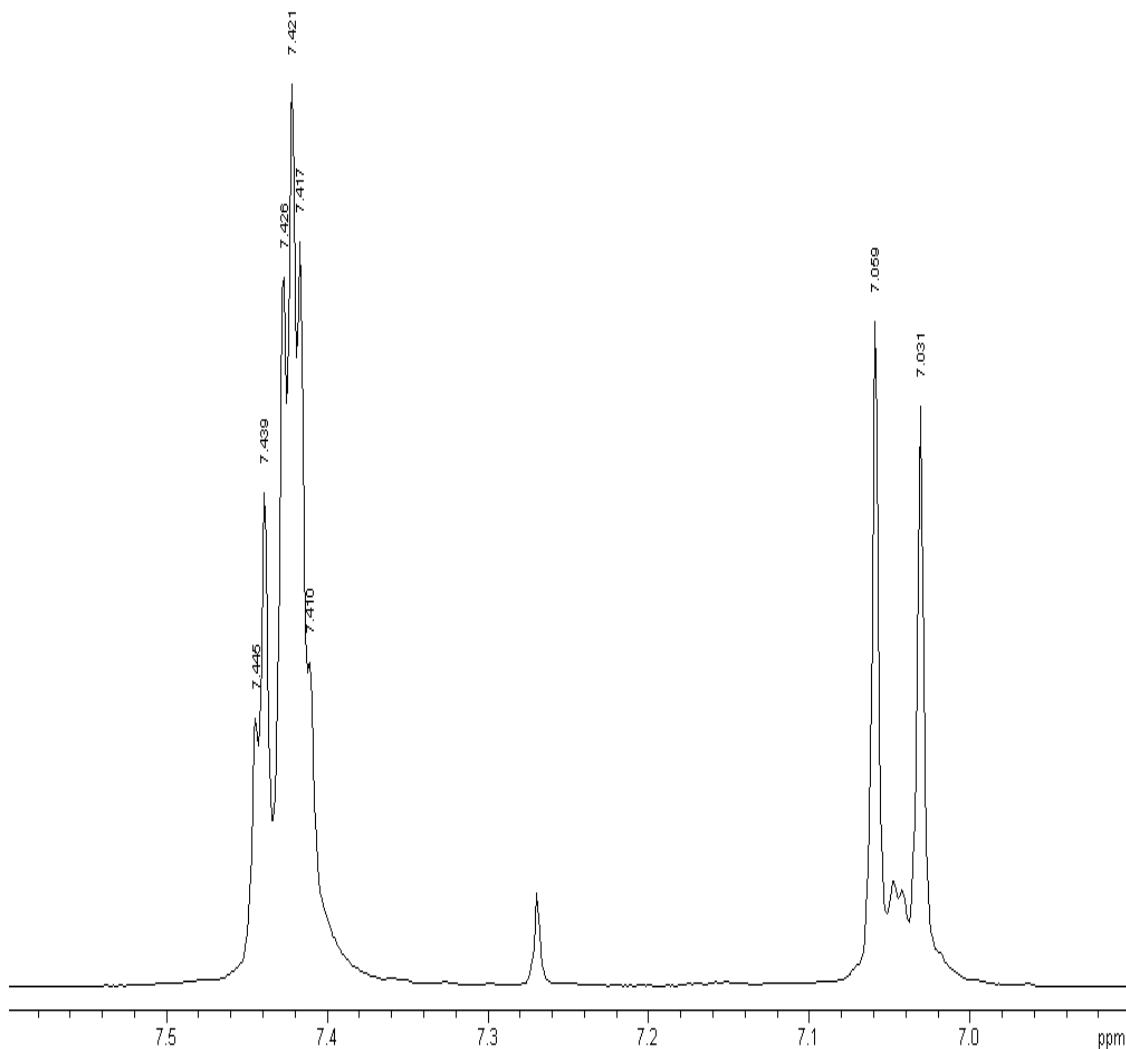


圖 2b 6.9 –7.6 ppm 區域的放大圖

若加入一滴 D₂O 之後，在 6.3 ppm 處的訊號消失

4-5 此觀察說明了下列何種現象？在恰當的選項方格中打 X

碳氫鍵上的氫原子交換 (Exchange of carbon-bonded hydrogen)

氫氧鍵上的氫原子交換 (Exchange of oxygen-bonded hydrogen)

稀釋效應 (Dilution effect)

Name:

Student Code :

32nd IChO • 問題 4

10 分

水解 (Hydrolysis)



1 分

若將此樣品以 CDCl_3 稀釋，上題中的訊號將移向較低 ppm 處。

4-6 (多選題) 基於上述觀察結果，下列哪一些敘述為正確？在恰當的選項方格中打 X。

氫鍵增強 (Increased hydrogen bonding)

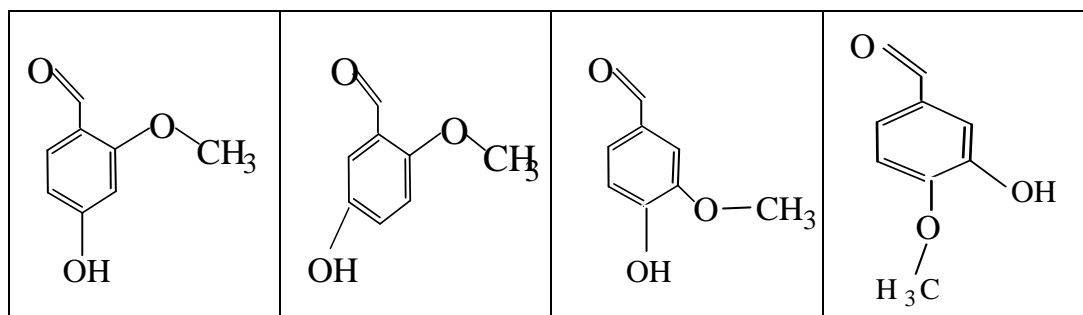
氫鍵減弱 (Decrease in hydrogen bonding)

分子間氫鍵 (Intermolecular hydrogen bonding)

分子內氫鍵 (Intramolecular hydrogen bonding)

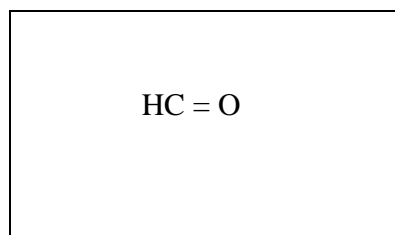
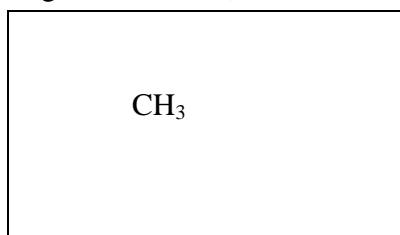
沒有氫鍵 (No hydrogen bonding)

4-7 基於上述觀察，畫出化合物 A 四種最有可能的結構式。



1 分

4-8 寫出質譜中 137 和 123 質量單位的譜峰，其相對應丟掉的斷裂碎片 (fragments) 的結構式。



1 分

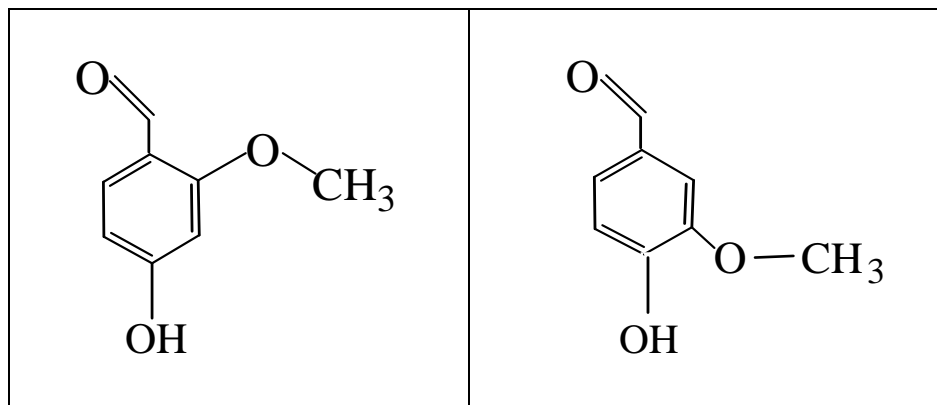
Name:

Student Code :

32nd IChO • 問題 4

10 分

4-9 其中兩種異構物具較低的 pK_a 值。寫出這兩種異構物的結構式。



1分

Name:

Student Code :

32nd IChO • 問題 4

10 分

附表 1 ¹ H 化學位移 δ (¹ H Chemical Shift δ)		
連接碳上的氫原子 (Hydrogens attached to carbon)		
甲基 (Methyl)	CH ₃ -C- CH ₃ -C=O- CH ₃ -O-R CH ₃ -OCOR	0.9 - 1.6 ppm 2.0 - 2.4 ppm 3.3 - 3.8 ppm 3.7 - 4.0 ppm
亞甲基 (Methylene)	CH ₂ -C- CH ₂ -C=O- CH ₂ -OR CH ₂ -OCOR	1.4 - 2.7 ppm 2.2 - 2.9 ppm 3.4 - 4.1 ppm 4.3 - 4.4 ppm
次甲基 (Methine)	CH-	1.5 - 5.0 ppm 視不同取代基而定。一般而 言，其化學位移較甲基或亞甲 基為高
烯烴類 (Alkene)		4.0 - 7.3 ppm 視不同取代基而定。
醛 (Aldehyde)	R-CHO	9.0 - 10.0 ppm
連接氧上的氫原子 (Hydrogens attached to oxygen)		
醇 (Alcohols)	ROH	0.5 - 5.0 ppm
酚 (Phenols)	ArOH	4.0 - 7.0 ppm
羧酸 (Carboxylic acids)	RCOOH	10.0 - 13.0 ppm
自旋偶合常數 (Selected spin-spin coupling constants)		
烷 (Alkanes) (自由轉動)	H-C-C-H 相鄰	6 - 8 Hz
烯 (Alkenes)	順 (trans)	11 - 18 Hz
	反 (cis)	6 - 12 Hz
	偕 (geminal)	0 - 3 Hz
芳香環 (Aromates)	鄰 (ortho)	6 - 10 Hz
	間 (meta)	1 - 4 Hz
	對 (para)	0 - 2 Hz

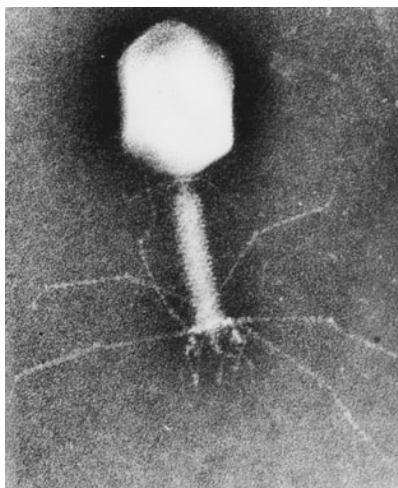
Name :

Student Code :

32nd IChO • 問題 5

10 分

蛋白質與去氧核糖核酸 (Protein and DNA)



去氧核糖核酸 (DNA) 的結構包含：2'-去氧-核糖甘 (2'-deoxy-nucleotides) 和腺嘌呤 (adenine (A))，鳥糞嘌呤 (guanine (G))，胞嘧啶 (cytosine (C)) 和胸腺嘧啶 (thymine (T))。相對應的 2'-去氧-核糖甘-5'-三磷酸酯 (2'-deoxy-nucleotide-5'-triphosphates) 的莫耳質量列於表 2 中。

表 2

dNTP	莫耳質量 Molar mass /g mol ⁻¹
dATP (腺嘌呤 2'-去氧-核糖甘-5'-三磷酸酯)	487
dGTP (鳥糞嘌呤 2'-去氧-核糖甘-5'-三磷酸酯)	503
dCTP (胞嘧啶 2'-去氧-核糖甘-5'-三磷酸酯)	464
dTTP (胸腺嘧啶 2'-去氧-核糖甘-5'-三磷酸酯)	478

5-1 計算雙股 DNA 的莫耳質量，該雙股 DNA 包含 1000 組鹼基對，其中 4 種不同鹼基為等量分配。

$$\text{dNTP 平均質量} = 483 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{M}(\text{H P}_2\text{O}_7^{2-}) = 175 \text{ g mol}^{-1}$$

1000 組鹼基對雙股 DNA

$$\text{M}(\text{DNA}) = (483-175) \times 2 \times 1000 + 2 \times 175 = 616350 \text{ g mol}^{-1} \quad 2 \text{ 分}$$

利用 PCR 法（聚合酶鏈鎖反應），可將經純化後的 DNA 複製。若使用具熱穩定性的聚合酶醱素，在一定時間內，可使 DNA 數量增加數倍。在最佳狀況之下，經每一週期時間，雙股 DNA 數量便增加一倍。

使用 PCR 法，將一個前述雙股 DNA 分子複製 30 週次。

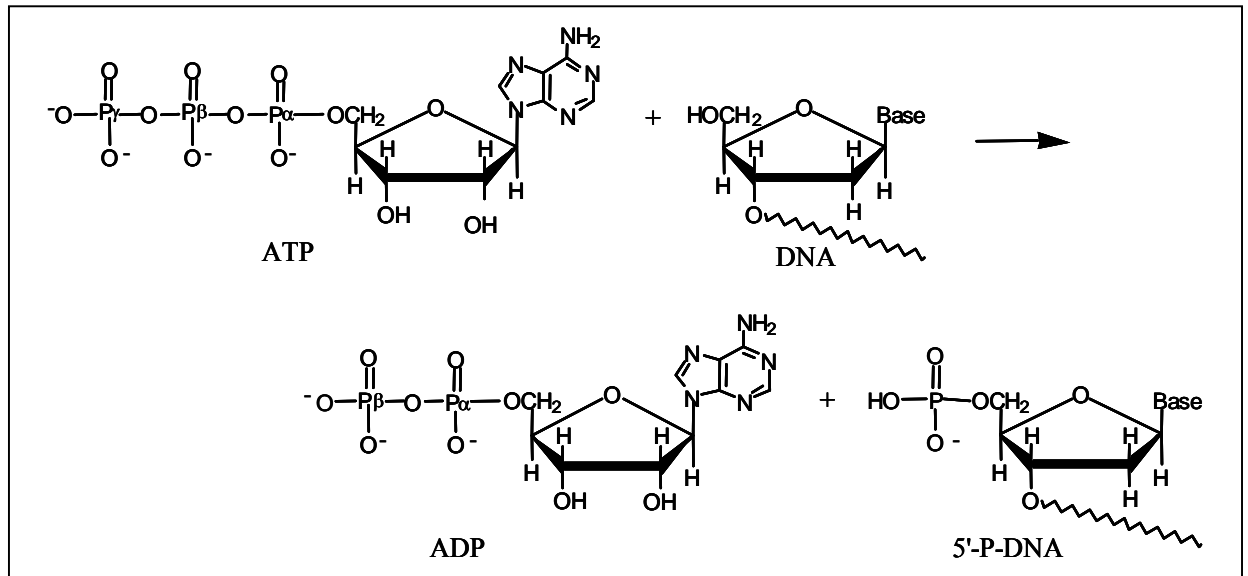
5-2 計算此實驗中所得到的 DNA 質量。

$$2^{30} = 1073741824 \text{ (分子)}$$

$$\text{DNA 總質量: } m(\text{DNA}) = 1073741824 / \text{Na} \times 616350 \text{ gmol}^{-1} = 1.1 \text{ ng}$$

2 分

利用細菌-病毒 T4 醱素-polynucleotide kinase (PNK)，可使 ATP (γ -orthophosphate) 上末端磷酸酯基轉移到 RNA 或 DNA 的末端 5'-羥基上。



當 ATP 上 γ -P（最外圍的磷原子）被換成 ^{32}P ，利用 PNK 醱，便可以將這具有放射性的 ^{32}P 同位素轉移到 DNA 末端的 5' 位置上，致使 DNA 被加以標記。由此， ^{32}P 與被標記的 DNA 的含量，可以透過測量而得知。

抽取經 $[\gamma\text{-}^{32}\text{P}]\text{ATP}$ 和 PNK 處理的 100% 標記雙股 DNA 溶液 10 μL 。已知 37 天前所用的 $[\gamma\text{-}^{32}\text{P}]\text{ATP}$ 的放射比活（specific activity）為 10 Ci/mmol 或 $370 \times 10^9 \text{ Bq/mmol}$ 。 ^{32}P 的半衰期（half-life）為 14.2 天，在衰變過程中，放射出 β -粒子。而現今抽出經標記的 DNA 放射速度為 40000 β -粒子/秒。

5-3 計算 DNA 溶液的濃度。

$$A = A_0 e^{-kt} \quad \text{及} \quad k = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \quad \text{代入} \rightarrow$$

$$A_0 = \frac{40000}{e^{-0.0488 \times 37}} \quad \text{dps} = 243464 \quad \text{dps}$$

其相對應於 $\frac{243464}{370}$ pmol 5' - ³²P - DNA = 658 pmol

由於標定 DNA 之體積為 10 μL 5' - ³²P - DNA

所以 DNA 之濃度約為 66 μM

2 分

將單股 DNA，[γ-³²P]ATP 與 PNK 混合培養，並從中取樣，測量被標記 DNA 的 β-粒子的放射量，以觀察反應的進行。

對 1 mL 實驗混合溶液進行追蹤，計算出標記反應以 9 nmol DNA/min 進行。若 PNK 的催化速度常數（又稱轉換數，turnover number）為 0.05 s⁻¹，而莫耳質量為 34620 g mol⁻¹（克/莫耳）。

5-4 計算實驗中 PNK 的濃度。單位為 mg/mL。

因 9 nmol 標記 DNA 之催化轉換數為 0.05 S⁻¹

則 催化標記的 PNK 量為：

$$\frac{9 \text{ nmol} / \text{min}}{0.05 \text{ s}^{-1} \cdot 60 \text{ s} / \text{min}} = 3 \text{ nmol} \quad \text{其等於}$$

$$3 \text{ nmol} \times 34620 \text{ g mol}^{-1} = 0.1 \text{ mg}$$

so PNK 之濃度為 0.1 mg / mL

2 分

芳香胺基酸，包括色胺酸（tryptophan），酪胺酸（tyrosine）和苯胺基丙酸（phenylalanine）會吸收波長為 240 nm - 300 nm 的紫外光。

若蛋白質中含有多個芳香胺基酸，則該蛋白質的莫耳吸收係數（molar absorptivity）， $\epsilon_{\text{蛋白質}}$ ，將近似於每個芳香胺基酸莫耳吸收係數的總和（ $\sum \epsilon_{\text{胺基酸}}$ ）。

酪胺酸（tyrosine），色胺酸（tryptophan）和苯胺基丙酸（phenylalanine）在波長為 280 nm 處的莫耳吸收係數， $\epsilon_{\text{胺基酸}}$ （molar absorptivity）分別為： $1400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ， $5600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 和 $5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。將濃度為 $10 \mu\text{M}$ 的 PNK 溶液置於 1.00 cm 長的石英槽中進行測量，在波長為 280 nm 處，吸收率（absorbance）為 0.644。已知 PNK 的胺基酸序列中包含 14 個酪胺酸（tyrosine）和 9 個苯胺基丙酸（phenylalanine）。

5-5 計算 PNK 中色胺酸（tryptophan）殘基單元(residue)的個數。

$$\epsilon_{\text{色胺酸}} = 5600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\epsilon_{\text{酪胺酸}} = 1400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\epsilon_{\text{苯胺基丙酸}} = 5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\epsilon = A / c \cdot l \rightarrow \epsilon_{\text{PNK}} = 0.644 / 10\mu\text{M} \times 1.00\text{cm} = 64400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\Sigma(\epsilon_{\text{酪}} + \epsilon_{\text{苯}}) = (14 \times 1400 + 9 \times 5) \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} = 19645 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\Sigma \epsilon_{\text{色}} = \epsilon_{\text{PNK}} - \Sigma(\epsilon_{\text{酪}} + \epsilon_{\text{苯}})$$

$$= (64400 - 19645) \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} = 44755 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

在一 PNK 分子 中 之色胺酸殘基單元為：

$$\frac{44755 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}}{5600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}} = 8$$

2分

Name :

Student Code :

32nd IChO • 問題 6

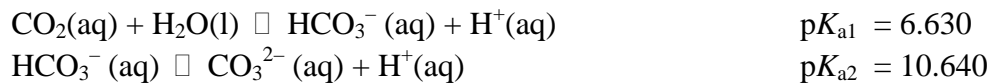
12 分

硬水



丹麥的土壤層中含有大量的石灰石，因長期與含有 CO_2 的地下水接觸，石灰石中的碳酸鈣成分會溶解而變成碳酸氫鈣。因此，這種地下水都是硬水，若被當做飲用水時，水中高濃度的碳酸氫鈣，往往又以碳酸鈣的形式沈澱下來而造成問題，例如在廚房及浴室經常可以看到這種情形。

二氧化碳, CO_2 , 在水中為雙質子酸， 0°C 時，其 $\text{p}K_{\text{a}}$ 值為：



假設下列所有題目中均在 0°C 時進行，且二氧化碳溶解在水中時的體積變化都可以忽略，試回答下列各題。

6-1 二氧化碳的分壓為 1.00 bar 時，二氧化碳飽和水溶液中的二氧化碳濃度為 0.0752 M。請計算在這些條件下，有多少體積的二氧化碳氣體，可以溶解在 1 升的水中。

氣體常數 (The gas constant) :

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0.08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

1 分

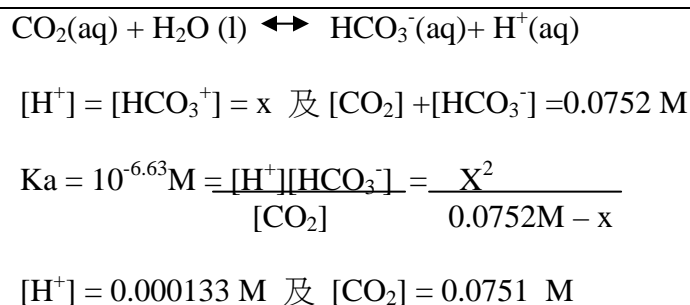
$$C(\text{CO}_2) = 0.0752 \text{ M} \quad n(\text{CO}_2) = 0.0752 \text{ mol}$$

$$\text{由理想氣體方程式} \quad PV = nRT$$

$$1.00\text{bar} \times V = 0.0752 \text{ mol} \times 0.08314 \text{ Lbar mol}^{-1}\text{K}^{-1} \\ \times 273.15 \text{ K} = V$$

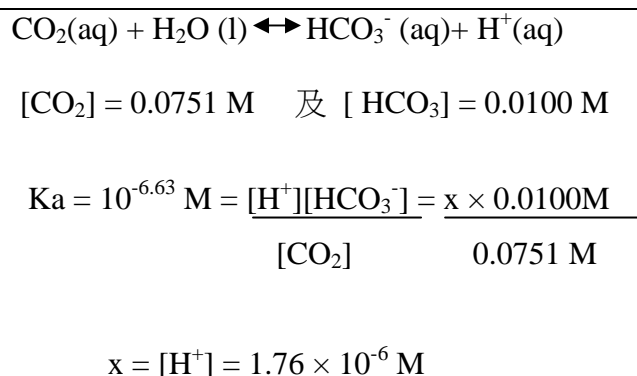
$$\text{so } V = 1.71 \text{ L}$$

- 6-2 二氧化碳的分壓為 1.00 bar 時，二氧化碳溶解在水中達飽和，請計算水中氫離子的平衡濃度與二氧化碳的平衡濃度。



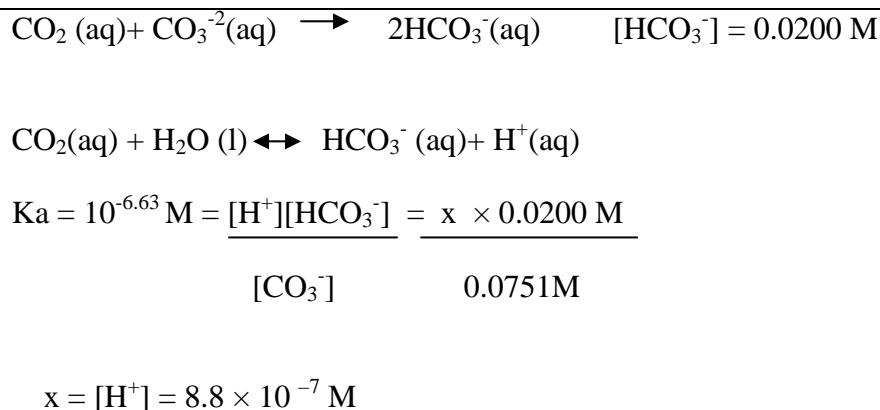
1 分

- 6-3 二氧化碳的分壓為 1.00 bar 時，二氧化碳溶解在濃度為 0.0100 M 的碳酸氫鈉水溶液中達飽和，請計算氫離子的平衡濃度。



1 分

- 6-4 二氧化碳的分壓為 1.00 bar 時，二氧化碳溶解在濃度為 0.0100 M 的碳酸鈉水溶液中達飽和，請計算氫離子的平衡濃度。水的解離效應可忽略。



- 6-5 0 °C 時，碳酸鈣在水中的溶解度為：100 mL 的水可溶解 0.0012 克。請計算，碳酸鈣飽和水溶液中的鈣離子濃度。

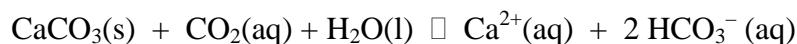
0012G CaCO₃ 在 100mL 水中

0012g / 100.0872 g mol⁻¹ = 0.000012 mol CaCO₃ 在 100mL 水中

so [Ca²⁺] = 1.2 × 10⁻⁴ M

1 分

丹麥的地下水屬於硬水，主要是因為土壤中的石灰石，接觸到溶解在水中的二氧化碳進行反應而造成的。其平衡反應方程式為：



0 °C 時，此反應的平衡常數 K 為 10^{-4.25} M²

- 6-6 大氣中二氧化碳分壓為 1.00 bar 時，請計算水中碳酸鈣到達平衡時，水中的鈣離子濃度。

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^{-}]}{[\text{CO}_2]} = 10^{-4.25} \text{ M}$$

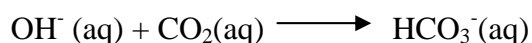
$$\text{且 } 2[\text{Ca}^{2+}] = [\text{HCO}_3^{-}]$$

$$\text{so } \frac{4[\text{Ca}^{2+}]^3}{0.0751 \text{ M}} = 10^{-4.25} \text{ M}^2 \quad [\text{Ca}^{2+}] = 1.02 \times 10^{-2} \text{ M}$$

3 分

- 6-7 含有 0.0150 M 的氫氧化鈣溶液，在二氧化碳的分壓為 1.00 bar 下，使之到達飽和，在問題 6-6 中所述的平衡條件下，請計算溶液中鈣離子的濃度。

$$C(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 0.015 \text{ M}$$



所有 OH⁻ 消耗掉 (K = 10^{7.37})

由題 6-6，知最大可能的 Ca²⁺ 是小的(也就是沉澱 CaCO₃)

$$[\text{Ca}^{2+}] = 1.02 \times 10^{-2} \text{ M}$$

3 分

- 6-8 問題 6-7 的氫氧化鈣溶液，如果在分壓為 1.00 bar 的二氧化碳氣體存在時，在到達飽和之前，就用水將體積稀釋成兩倍。請計算二氧化碳飽和溶液中的鈣離子濃度。

$$C(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 0.0075 \text{ M}$$

再由題 6-5，最大的可能 Ca^{2+} 濃度是 $1.02 \times 10^{-2} \text{ M}$

so $[\text{Ca}^{2+}] = 7.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ ，不會有沉澱發生

2分

- 6-9 以上述的數據，計算碳酸鈣的溶度積常數。

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_2]} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_2]} \times \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}$$

$$= \frac{K_{\text{sp}} K_{\text{a1}}}{K_{\text{a2}}}$$

$$\text{So } K_{\text{sp}} = 10^{-8.26} \text{ M}^2$$

5分