

# 2009 年第四十一屆國際化學奧林匹亞競賽(I) --實驗試題與評分標準(1)

## 第四十一屆國際化學奧林匹亞競賽臺灣代表團

### 壹、前言

2009 年英國牛橋第 41 屆國際化學奧林匹亞在 7 月 18~27 日於英國的牛橋大學舉辦，共有 67 國約 250 名選手參加，我國代表團共獲 4 金，名列世界第一，首次大滿貫的本屆唯一團隊，亦是第二次贏過世界超強的中國大陸隊伍。

我國的代表團學生選手為：台南一中高一楊同學，建國中學高三陳同學，師大

附中高三葉同學，台中一中高三葉同學。

由台師大方泰山教授與教育部中部辦公室許視察率領，台大金必耀教授，台師大張一知教授、姚清發教授、與北一女周芳妃老師共同參與。

經過幾天激烈的競賽，頒獎閉幕典禮於七月 26 日下午三時於劍橋大學國王學院的大會堂舉行，我國選手表現頗為優異，成績詳如下表：

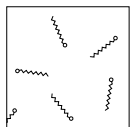
理論試題(60%)					
學生代號		TWN-S3	TWN-S4	TWN-S1	TWN-S2
學生姓名(本國排名)		楊同學(1)	陳同學(2)	葉同學(3)	葉同學(4)
題號	配分—內容大綱	得分			
1	36(10%)測量亞佛加厥數	33	27	35	34
2	33(10%)星際間氫分子的產生	29	27	24	30.5
3	23(9%)蛋白質的摺疊	23	22	23	23
4	23(9%)(安佩那維)的合成	23	15	23	17
5	35(10%)環氧樹脂	34.5	31	22	30
6	61(12%)過渡金屬錯合物	54	50	50	50
積分 (名次)	60.00%	(56.43) 2/250	(48.85)	(51.12)	(52.75)

實作試題(40%)					
P1	44(13%)具環保意識之醛醇縮合反應	37	34	28	35
P2	44(13%)銅(II)錯合物的分析	36(73)	42(76)	35(63)	29(64)
P3	38(14%)界面活性劑的臨界微胞濃度	38	36	34	21
積分(名次)	40.00%	(34.57)	(35.72) 3/250	(31.14)	(26.65)
實得總分					
總分(名次/250)	100.00%	91.01/ (3)	84.57/(9)	82.26/ (14)	79.39/(17)
獎牌		金牌	金牌	金牌	金牌

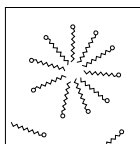
\*28 golds (1~28,11.2%); 54 Silvers (29~82,21.6%); 82 Bronzes (83~164,32.4%);  
9Honorabke Mentions (165~173,34.4%);77 Certifsicates = 250 (100%)

## 貳、關鍵性的電荷分離實作競賽

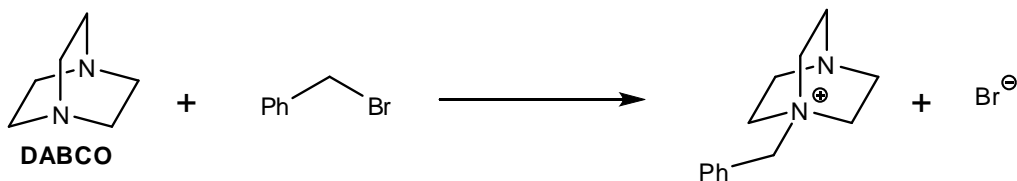
由成績總表，清楚地可以看到勝利關鍵性的是實作三(P3)(見第 60 頁)：(38 藍分，佔總分 14%紅分) ---利用微導電度計測量界面活性劑的臨界微胞電荷分離濃度” --在低濃度時，SDS 只有自由的分子單體：



而在高濃度時 SDS 的微胞與一些自由的分子單體：



呼應準備題 “Problem P5 The Menshutkin Reaction” —SN<sub>2</sub> 反應：

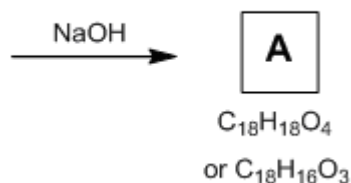
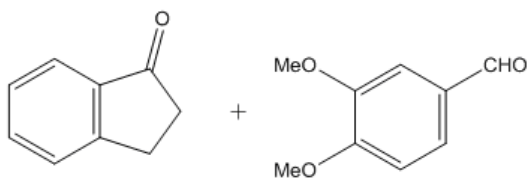


正如陳同學在報告所說：在這段時間裡，教授們傾盡全力在有限的時間內指導我們，使我們的實力成長不少，同時也讓我深感自己以前讀的書太少，需更加努力。另外，在實作方面，姚老師反覆強調的再結晶、張老師對於準確滴定的要求以及久攻不破的導電度實驗皆讓我印象深刻。

### 參、三大實作競賽試題與其參考評分標準

#### 實作一(P1)：具環保意識之醛醇縮合反應

爲了能達到保護環境且對環境更善意的目標，人們正努力在進行化學反應或化學合成時儘量減少使用大量的溶劑。以下的醛醇縮合反應 (aldol condensation) 是在不使用溶劑的條件下來進行的合成反應。



1. 首先將反應物 3,4-二甲氧基苯甲醛 (DMBA: 3,4-dimethoxybenzaldehyde, 0.5 g, 3.0 mmol) 和 1-茛酮 (1-indanone, 0.40 g, 3.0 mmol) 加到 25 mL 的燒杯內，利用金屬刮勺盡量壓碎、刮擦及攪拌混合上述兩種固體，直到它們變成澄清透明的油狀爲止。
2. 將氫氧化鈉 (0.1 g, 2.5 mmol) 加入上述混合物，儘量用刮勺壓碎所形成塊狀物，繼續壓碎、刮擦及攪拌混合，直到混合物變爲固體爲止。
3. 將混合物靜置 20 分鐘後，加入 4 mL 的鹽酸溶液 (濃度爲 3.0 M 的水溶液) 並且持續刮擦燒杯內壁，如此可將燒杯壁上所形成的產物刮下，同時可利用一端扁平的玻璃棒將塊狀物壓碎。
  - a) 測量並記錄溶液的 pH 值。
4. 利用錐形瓷漏斗 (Hirsch funnel) 及抽氣減壓的方式，分離上述反應的粗產物。用 2 mL 的鹽酸溶液 (濃度爲 3.0 M 的水溶液) 洗滌燒杯後，再將鹽酸溶液洗滌錐形瓷漏斗內的粗產物，持續抽氣 10 分鐘以達到乾燥粗產物的效果。
  - b) 將此粗產物 (可能仍呈現稍爲微濕的現象) 置於標示 "CPA" 的樣品瓶內並記錄下粗產物的重量。
5. 用薄層色分析薄片 (TLC) 及成分爲乙醚：正庚烷 (1:1) 的展開液來鑑定反應是否已完全反應完畢。你有已溶於乙酸乙酯的兩種反應物，而你所合成的粗

產物亦可溶於乙酸乙酯中。(注意：你有三片的 TLC，你可以用完它們但只須要交出一片(裝在夾鏈袋內)即可，但這一片所呈現的結果必須畫在答案卷上。)

c) 利用紫外線燈 (UV 燈) 來照射、鑑定 TLC 片，將 TLC 片上所觀察到有 UV 吸收的暗點用鉛筆以畫圈圈的方式畫出來，再把 TLC 片所觀查的結果複製描繪到答案卷上；將你的 TLC 片寫上你的號碼後裝到夾鏈袋內。計算並記錄兩種反應物及產物的 RF 值。

6. 用 100 mL 的錐形瓶及攪拌子，並使用成分為酒精：水 (9：1) 的溶液來進行粗產物的再結晶，如有需要，可利用一端扁平的玻璃棒來壓碎錐形瓶內的塊狀物，以幫助再結晶的進行 (注意：此再結晶的過程中必須用玻璃漏斗來進行熱過濾的步驟，以除去不溶解於溶劑的雜質)。將熱過濾後的濾液冷卻到室溫後，再置於冰浴中冷卻 1 小時 (利用保麗龍小盤子裝冰塊)，之後再用抽濾瓷漏斗分離產物並用減壓抽氣的方式持續抽氣 10 分鐘，以幫助產物的乾燥。之後收集你的產物並將它放在標有你的編號及 "RPA" 的樣品瓶內。

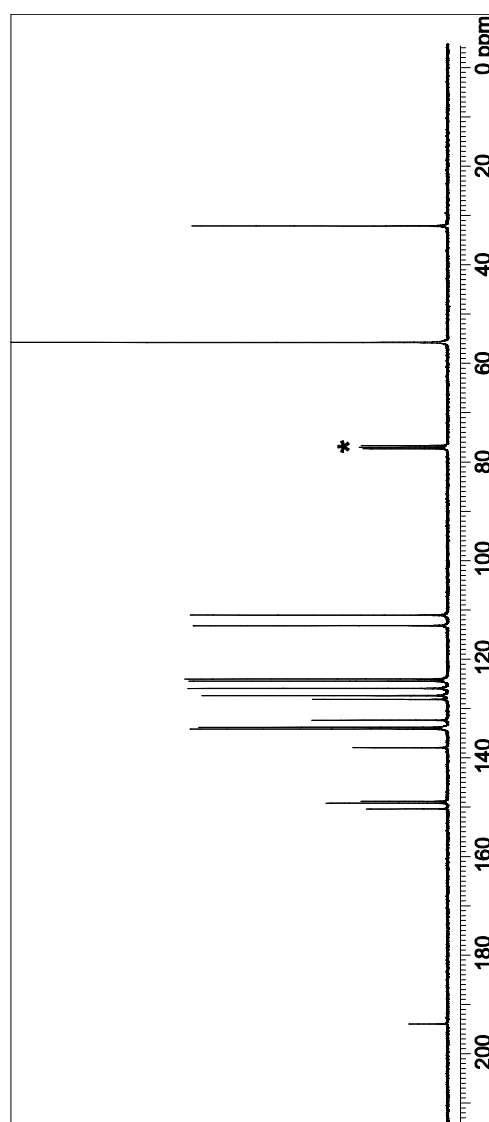
d) 記錄下純產物的重量。

e) 根據答案卷上所提供的資料，判斷產物 A 的可能結構。

f) 產物 A 的碳-13 NMR ( $^{13}\text{C}$ -NMR)

光譜圖如下一頁所顯示，其中溶劑  $\text{CDCl}_3$  的吸收峰已用星號標示出來，根據光譜圖的資料判斷並選出答案卷上的那一個分子式是正確的答案。

g) 根據你所選擇的分子式，清楚地列出計算過程並計算出產物的百分比產率。



## 實作二(P2)：銅(II)錯合物的分析

你有一個無機銅(II)錯合物，其中陰離子中含有 Cu, Cl 及 O。陽離子為四甲基銨根離子  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ ，而且固體中沒有結晶水。你必須利用滴定法分別測出錯合物中銅離子與氯離子的含量，並用以決定此化合物的組成。

### 決定銅(II)離子含量的滴定

1. 你有已精確秤好質量之樣品 1-3 號 (Sample 1, Sample 2, Sample 3)，每一瓶藥品約 0.1 g。先拿樣品 1，並在答案紙上寫下它的正確質量 (瓶上標示)。用共約 25 mL 之水將樣品自瓶中完全取出，並放入一個 250 mL 的錐形瓶中。
2. 加入 pH 10 的氨水緩衝溶液 (標示為 pH 10 ammonia buffer)，直到一開始產生的沉澱會剛好溶掉 (大約要 10 滴)
3. 再加入 10 滴指示劑 (使用標示為 murexide indicator)
4. 用 0.0200 M 之 EDTA 溶液滴定，直到溶液顏色呈現紫色，並且顏色可以持續 15 秒以上，寫下 EDTA 的使用量。
5. 若有需要可用樣品 2 及樣品 3 重複上述實驗。

注意：當你回答問題時，只要用一組數據，此數據可能是單一實驗結果，也可以是平均值，須清楚標明在答案卷之記錄欄內。

- a) 計算將 0.100 g 之錯合物完全反應所需的 EDTA 溶液之體積。
- b) 寫出此滴定之錯合反應式。
- c) 計算樣品中的銅的重量百分比。

你需要將滴定管洗乾淨，才能繼續下一個滴定實驗。將滴定管中剩餘的 EDTA 溶液倒入標有 EDTA 的廢液桶中。

### 決定氯離子含量的滴定

1. 你有已精確秤好質量之樣品 4-6 號 (Sample 4, Sample 5, Sample 6)，每一瓶藥品約 0.2 g。先拿樣品 4，並在答案紙上寫下它的正確質量 (瓶上標示)。用共約 25 mL 之水將樣品自瓶中完全取出，並放入一個 250 mL 的錐形瓶中。
2. 加入 5 滴醋酸 (標示為 ethanoic acid)，再加 10 滴指示劑 (瓶上標示為 dichlorofluorescein indicator) 和 5 mL 澱粉溶液 (瓶上標示為 dextrin)。此澱粉溶液為 2% 的含懸浮物水溶液，取用前要先搖晃均勻。
3. 用 0.1000 M 之  $\text{AgNO}_3$  溶液滴定，滴定时須緩緩搖動溶液，當白色的懸浮物變為粉紅色時，且搖晃後仍保持粉紅色，即為滴定終點。
4. 若有需要可用樣品 5 及樣品 6 重複上述實驗。

注意：當你回答問題時，只要用一組數據，此數據可能是單一實驗結果，也可以是平均值，須清楚標明在答案卷之記錄欄內。

- d) 計算將 0.200 g 之錯合物完全反應所需的  $\text{AgNO}_3$  溶液之體積。
- e) 寫出此滴定之沉澱反應式。
- f) 計算樣品中的氯的重量百分比。

樣品中的 C, H, N 之重量百分比已由燃燒分析法測定如下：

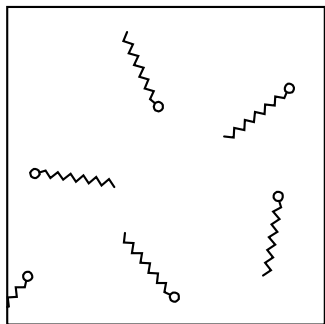
Carbon: 20.87 %	Hydrogen: 5.17 %	Nitrogen: 5.96 %
--------------------	---------------------	---------------------

- g) 在答案紙上圈出所有元素分析中誤差最大的元素。
- h) 決定此銅錯合物的組成。寫出所有計算式。

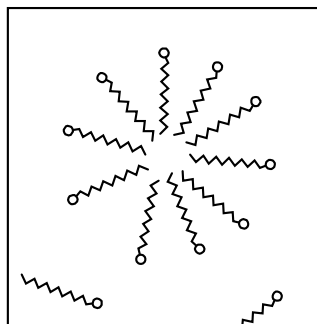
### 實作三(P3): 界面活性劑的臨界微胞濃度

日常生活所使用的許多清潔用品，如洗髮精、洗潔劑，都含有界面活性劑 (surfactants)。其中一種是  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$  (SDS, sodium n-dodecyl sulfate), (分子量為 288.37)。

在低濃度時，界面活性劑的水溶液中含有溶解而且彼此獨立的 SDS 分子單體。如果將濃度逐漸增加，超過某一特定濃度，此時 SDS 單體的濃度不變，但溶液中會有 SDS 分子團聚物 (aggregates) 開始形成，這種團聚物稱為微胞 (micelles)。正是這些微胞可幫助去除污垢。微胞開始形成的濃度稱為臨界微胞濃度 (Critical Micelle Concentration, CMC)，這個過程可以用下面的示意圖來表達。



在低濃度時，SDS 只有自由的分子單體



在高濃度時，SDS 的微胞與一些自由的分子單體

在這個實驗中，你將利用對不同濃度的 SDS 進行導電度的測量，用以決定 SDS 的臨界微胞濃度。

1. 你有約 4.3 克準確測量的 SDS (置於一個小瓶中)，一個 250 mL 的容量瓶，一個 50 mL 的滴定管，一個 50 mL 的吸量管 (或移液管)，一個導電度計，校正液 (鋁箔包上標示為 'HI 70031'，其為導電度標準溶液，用來校正導電度計)，一個高的塑膠容器。
2. 你需要配製並測量數個不同濃度 ( $c$ ，最大到  $30 \text{ mmol dm}^{-3}$ ，即 30 mM) 的 SDS 水溶液的導電度 ( $\sigma$ ，單位為  $\mu\text{S cm}^{-1}$ )，你可以假設體積是可加成的。
  - a) 寫下你所配製的 SDS 原始溶液的濃度 (stock SDS solution)。
  - b) 將你的結果記錄在答案卷上的表格中，在作圖方格紙中，標出實驗數據點，並做出適當的圖，用來決定臨界微胞濃度 (CMC)。
  - c) 寫下微胞開始形成時的濃度 (即臨界微胞濃度)。

注意：

- 1) 如果太用力搖晃 SDS 溶液，會很容易產生泡沫。
- 2) 進行導電度測量的塑膠容器內，必須至少含有 50 mL 的溶液，導電測量儀才能正常運作。
- 3) 導電度計的校正程序：
  - 按一下 ON/OFF 鈕，便可打開導電度計。
  - 要進入「校正」模式，需再按住 ON/OFF 鈕大約三秒鐘，直到你在螢幕上看見「CAL」字母為止。放開 ON/OFF 鈕，你會在螢幕上看見「1413」開始閃動。你必須在導電度計跳回讀數「0」之前（代表你已離開「校正」模式），立刻進行下一步，方能開使進行校正。
  - 將導電度計探頭直接置入裝有校正溶液的鋁箔袋子中（鋁箔袋標示為‘HI 70031’），注意不要讓校正溶液的液面超過探頭的最高上限。（導電度計探頭外殼標示有最高上限及最低下限）
- 4) 記錄讀數：
  - 輕輕搖動，稍等約 20 秒，以確認螢幕上的讀數。
  - 一但螢幕停止閃動，導電度計就已校正完畢，可以開始使用。
  - 用蒸餾水洗淨導電度計，乾燥後才可進行測量。
- 5) 記錄讀數：
  - 按下 ON/OFF 鈕，打開導電度計。
  - 將導電度計探頭置入待測樣品中，注意探頭必須適當地放置，使樣品溶液的液面落在導電度計的上、下限之間。
  - 輕輕搖動，等待螢幕上的讀數變穩定。此導電度計會自動校正溫度變化所造成的差異。
  - LCD 螢幕上會顯示待測樣品導電度的值。
  - LCD 螢幕上會顯示待測樣品導電度的值。