

第二十五屆國際化學奧林匹亞競賽評析

蕭次融^a 林英智^b 施正雄^a 陳幹男^c

^a國立臺灣師範大學化學系

^b國立臺灣大學化學系

^c私立淡江大學化學系

本屆 IChO 競賽如同往年，實驗題占總成績的 40%，共有兩題，一為有機合成（24%），另一為滴定定量分析（16%），但評分與前幾屆不同，非常嚴格。第一題要求「純精」，只以產物的熔點評分（給分標準如表 1）。熔點與理論值相差四度或以上，只得四分之一的分數，未留樣品者得零分。第二題則要求「精準」，僅以最後所得未知樣品中檸檬酸的含量為唯一的評分依據（給分標準見表 2）。只容許與理論值相差 0.25% 以內，大於 0.25% 就開始扣分，誤差大於 1%，就扣 14 分中的 6 分，幾近一半，只得 8 分而已。1% 誤差就遭如此重大扣分，處罰很大，誤差大於 2.5% 便得零分。由給分標準可見，對於實驗技術的要求非常高，非一般高中實驗所能指望的高標準，而且試樣的量又很少。第一題的合成實驗，起始物膽固醇只有 0.386 克（1 毫莫耳），第二題定量實驗，檸檬酸約為 0.6 克。雖然主辦單位強調這次實驗競賽的兩個實驗都是非常好的設計，在裁判會議上也有部分教師認為，本屆的 IChO 競賽是歷年來很少有過的，能由實驗來決定誰能得金牌的好例子，但多數教師認為僅憑 m.p. 一項即可決勝負，沒有其它地方可給部分分數，因此評分難以令人信服。對高中生而言，這種只看結果，不問過程的評分方法太嚴格，而占分又太多（原訂 30 分，經裁判會議降為 20 分，另外 4 分視學生所測的熔點與大會代測值之間的一致性給分）。實驗競賽過後在裁判會議上，曾有幾個動議想辦法要降下第一題合成實驗的占分比例；但主辦單位非常堅持，均未採納。許多裁判擔心如此評分方式可能會有「好學生」得不到分數的情形發生，導致總成績倒置（逆轉）現象。其實有幾個國家的最好學生，在筆試部分得滿分（60 分）者，在熔點這一項得零分。我國的楊定學同學，在筆試得 58 分，實驗的第二題得滿分（16 分），但在熔點這一項只得 5 分，結果總分未能超過 80 分（79 分），雖也得金牌，但排名落在第 8 名，殊屬可惜。以下從高中生的角度，簡評本屆競賽。

[表一] 實驗第一題，有機合成給分標準

熔點 (m.p., °C)	分數	熔點 (m.p., °C)	分數
mp ≥ 86	5	78 > mp ≥ 76	14
86 > mp ≥ 85	12	76 > mp ≥ 73	12
85 > mp ≥ 84	14	73 > mp ≥ 70	10
84 > mp ≥ 83	16	70 > mp ≥ 66	8
83 > mp > 82	18	66 > mp ≥ 60	5
82	20	60 > mp ≥ 50	2
82 > mp ≥ 80	18	mp < 50	0
80 > mp ≥ 78	16		

- 註 1. 產物 Δ^4 -3-ketones (酮的衍生物, 3) 的熔點為 82°C。
 2. 學生所報的熔點, 計分時取其平均值, 如 82 ~ 84°C = 83°C。
 3. 另外 4 分的給分標準如下:

ΔT 係指學生所報的熔點與大會代測熔點之差

$\Delta T \leq 1^\circ\text{C}$	4 分
$1^\circ\text{C} < \Delta T \leq 2^\circ\text{C}$	2 分
$2^\circ\text{C} < \Delta T$	0 分

[表二] 實驗第二題，分析化學給分標準

理論值 ± %	分數
0.25	14
0.5 ≥ t.v. > 0.25	13
0.75 ≥ t.v. > 1.5	11
1.0 ≥ t.v. > 0.75	10
1.25 ≥ t.v. > 1.00	8
1.50 ≥ t.v. > 1.25	7
1.75 ≥ t.v. > 1.50	6
2.0 ≥ t.v. > 1.75	4
2.25 ≥ t.v. > 2	3
2.50 ≥ t.v. > 2.25	1
t.v. > 2.50	0

計算正確另得 2 分。

一、實驗題（實作）

實驗題共兩題，操作實驗先後由學生自選，時間共 4.5 小時。所需試劑與儀器混排在桌上，每人一套，但測熔點的裝置係共用。最後只交事先印好的表格一張作為報告（見附錄一）。第一題只寫熔點，第二題寫滴定所用試劑的量以及檸檬酸質量多少克而已。有關兩個實驗，分述如下：

（一）實驗第一題是屬於天然物有機合成，由膽固醇經 8 個步驟合成 Δ^4 -3-ketones（酮的衍生物），對高中生而言，是一個相當不容易的實驗，試題請見附錄一。本實驗的評分只憑生成物的熔點一項，因此產物的純度要求很高。我國學生的實驗結果與其得分情形如表三所示。表中測出值係學生自己所測者，代測值係事後由大會所測者，但評分則僅以代測值為準（最高 20 分），而其與學生所測熔點之間的一致性，最多得 4 分。由表中數據可見薛景中的自測熔點（84.0）與大會所測得者（85～87）最接近，但也只得 2 分，而因其代測值為 85～87°C，取其平均 86°C，則僅能得 20 分中的 5 分，可說最為吃虧的一個；因此在第一題實驗 24 分中，薛同學總共只得 2 + 5 的 7 分。反觀曾柏文可說最幸運，代測值 81～82°C 幾乎與理論值的 82°C 一致，得 20 分中的 18 分，而其自測值 85.5 得零分，但總共得 0 + 18 的 18 分，是本項得高分的少數競試者之一，也可說由於這個 18 分使得他能得總分第一的最高榮譽。不過，話雖說曾同學最為幸運，但運氣並非從天自然降下。推其原因是他達成了本屆 IChO 實驗所要求的第一個原則：「純精」，另外他也看清了試題中所交待的「必需保留晶體於塑膠小瓶 B」，並留下了純精的樣品，而主辦單位又決定以其所測的代測值為唯一的評分標準有所致。在大會改變評分標準以前，我們都看好薛景中的 84.0°C（可得 18 分），但經此情況逆轉，只得 7 分，因此可說他從此與金斷緣。黃國維同學的運氣與薛同學的相當類似，他自測熔點 78°C，原可得 16 分，但因怕時間不夠，只風乾了一點點試樣供測熔點，而最後將未乾的試樣裝進試樣瓶交出，可能因此代測值 103～105°C，總共只得 24 分中的 5 分，雖然希望大會代測時先代為風乾，但大會只能接受學生交出來的原試樣，不能代做任何處理以維公平。楊定學同學也同樣不佳，只得 5 分。

（二）實驗第二題為滴定定量，分析試樣中檸檬酸的含量。本實驗要求「精準」，只憑最後的答數給分。楊定學同學表現最好，得滿點（16 分），薛與黃兩位同學的表現也不錯，但很可惜誤差比 1% 稍大了一點（薛 1.15%，黃 1.08%），被扣了 6 分，只得 8 分；加上計算正確的兩分，得了 16 分中的 8 + 2 = 10 分。曾柏文同學的答案樣品重

[表三] 實驗競賽我國學生的答案及成績

題 目	第 一 題	第 二 題						總
姓 名	測出值 (得分)	代測值 (得分)	A		B			分
			NaOH (V)	NaOH (M)	NaOH (V)	樣 品 重 (誤差)	正 確 值 (得分)	
薛景中	84.0 (2)	85- 87 (5)	25.20	0.09958	21.93	0.5586 (1.15%)	0.5651 (8+2)	17
曾柏文	85.5 (0)	81- 82 (18)	25.40	0.09880	24.45	5.626	0.6165 (13+0)	31
黃國維	78 (0)	103-105 (5)	25.10	0.1007	23.15	0.5972 (1.08%)	0.5908 (8+2)	15
楊定學	125.0 (0)	102-104 (5)	25.10	0.100	25.07	0.642 (0.03%)	0.6422 (14+2)	21

5.626 克，與正確值 0.6165 克相差太大，本來很擔心他會得零分，但因其錯得太離譜，或許反而因禍得福。我們依據他的實驗記錄上的數據，替他重算一次，應該是 0.62 克，與正確值非常接近（誤差小於 0.5%），因此在評分仲裁時，認定其純為計算錯誤，分析技術無誤故只扣計算錯誤的兩分與小小誤差的一分而已，因此可說曾同學撿得 13 分。我們幾位參與仲裁的教授與吳科長在仲裁當場都喜出望外，竊喜金牌有望。因為這一屆的實驗比往年的難得分，而曾同學卻能有驚無險地得如此幸運，在兩個實驗題中各得高分（共 31 分，得分率 78%），篤定金牌非他莫屬。其他三位同學的實驗總分平均為 17.7 分（44%），平均相差 13.3 分（38%），如此大的落後，望曾同學的得分只有羨慕與無奈的嘆息，為何今年的競賽會如此，似乎僅憑熔點一項來決定勝負。不過要記住，一位頂尖而成功的實驗化學家，其所處理的化合物的純度（purity）與其所從事的實驗技術的精確度（accuracy）必定很高。這也是本屆 IChO 的實驗所強調的，而其評分標準又那麼嚴格；在裁判會議中雖也有許多雜音，但究竟應如何評分才算是公平而合理，或許是一個見仁見智的問題，留待科學教育評量專家學者研究吧！

二、理論題（筆試）

理論題是以筆試的方式競試，共有五題，無機、分析與物化各有一題，但配分不同分別為 10、10 與 17（見表四），而有機卻有兩題，一為 15 分，另一為 8 分，總共 23

分，占分最多，與實驗第一題的有機合成（24分）合起來，今年 IChO 的有機占了 47 分，若將實驗第二題的檸檬酸也算一點點有機（由 K_a 判定三鹽基酸均可被中和），則本屆 IChO 有機部分超過了一半，或許主辦國刻意如此安排，以表揚其有機化學大師 Prof. Stanislao Cannizzaro（以 Cannizzaro 反應知名於世，也是本屆 IChO 的大會徽章，大會並在其每天出版的快訊 “The Catalyzer” 設有 Cannizzaro's hurdles 專欄，有獎徵答）。理論題五題，均超過我國高中化學課程標準，但在「準備題」中均有其類似的題目，因此對我國的選手而言並不難，其原因有三：(1) 我們的四位學生資質都很優秀，觸類旁通，領悟力強。(2) 在輔導期間，臺大、淡大與師大多位教授曾對各學門提綱挈領，講解過大要。(3) 在輔導期間，許順吉教授與施正雄教授曾逐題督導複習過。我國四位學生的平均得分為 53.38 分（88.95%），得分率幾近九成。其中楊同學的表現最優，五題中三題得滿分，筆試總共得 58 分，幾近滿分。其他三位學生的成績依序為曾 53 分，薛 51.5 分，而黃得 51 分為最低，但其得分率 85% 還比他國學生的表現好很多。以下就各題簡述筆者的看法如下：（試題的中譯請見附錄二，理論試題之評分標準則見附錄三。）

[表四] 我國四位學生的成績一覽表

	題號	配分	科目	薛景中	曾柏文	黃國維	楊定學	平均 (%)
理論 測驗 (60%)	1	10	無機	10	10	10	10	10.000 (100.00)
	2	10	分析	9	6	9	9	8.250 (82.50)
	3	17	物化	12.5	14	9	17	13.125 (77.20)
	4	15	有機	12	15	15	15	14.250 (95.00)
	5	8	有機	8	8	8	7	7.750 (96.87)
	小計	60		51.5	53	51	58	53.375 (88.96)
實作 測驗 (40%)	1	24	有機	7	18	5	5	8.750 (36.46)
	2	16	分析	12	13	12	16	13.250 (82.81)
	小計	40		19	31	17	21	22.000 (55.00)
總成績		100		70.5	84	68	79	75.375 (75.37)

第一題 無機化學 (10 分)

這一題是放射性同位素的蛻變問題，包括衰變反應，半衰期以及一級反應濃度的變化等，均超出我國的高中化學範圍，但我們的四位學生均得滿分，可見試題本身不難，學生一學就會，題意清楚，直接了當，並未暗藏玄機。在準備題的 17 與 18 兩題有衰變反應以及其反應速率計算的類似題目。不過在等候評分仲裁時，看了他隊裁判在這一題上也有討論相當長時間的，推想本題並非個個都可得滿分。若推究其因，可能由於多數國家的高中化學課程並沒有這一類的教材所致。倘若在出發前，我們的學生沒得到適當的輔導，可能也一樣難保個個可得滿分。

本題的第一小題要寫出碘-131 的衰變反應，因此在考前的裁判會議曾討論過是否應給學生元素週期表，最後表決未能通過，可見常用元素的位置是應該牢記。

第二題 分析化學 (10 分)

本題是有關 HPLC 分析人造胃液樣品中的二種膽汁酸 (CA 及 GCA)。計算所有波峰相鄰化合物間的 R 、 α 、 K' 等，決定應採用的管柱，並計算萃取溶液中每一種酸的含量。題目內容遠超過高中化學的程度，甚至要到化學系大三的選修課儀器分析才會討論到。雖然今日的色層分析已在有機化合物的分離與其定量已相當廣泛地使用，尤其與質譜儀串聯使用更顯其威力，可從非常複雜的混合物中確認成份並定量，在化學的研究上已成為不可或缺的技術。不過這應該是從事研究的專門技術，要求高三學生修習這一專門技術，是否適當，不無疑問。雖然在準備題的第 24 ~ 26 的三題，有類似的練習題，預先準備過的學生應該熟悉其原理與解題方法，但在考前的裁判會議上，許多聲音不贊成這種題目，主張取消或改換題目。但主辦的義大利 Scientific board 相當堅持，認為這是好而且適當的題目，因為在準備題中已預告過，學生應預習過。經過一番熱烈的討論後，表決結果，保留本題，但要修改列出相關的公式，因此難度降低了許多。

本題雖比其他的難，我們的四位學生除了曾同學外，其他的三位表現都很不錯，應可得滿分，只因差了一個 factor 10，而被扣 1 分，實得 9 分；曾柏文同學沒看清楚題目，計算後以中文寫「我並不十分確定 F 的定義，如果上式是錯誤……」，並畫底線；大會評分時曾請來懂中文的學生翻譯，結果沒給分。評分仲裁時，主持這一題評分仲裁的教授很堅持地說， F 的定義很清楚地說明在題中，因而不能給分。我們請林教授當場翻譯成英文速寫下來給裁判看，並加以解釋，最後還是靠大會主席 Prof. Caputo 過來點頭，才爭取了難得的 0.5 分。其實我們翻譯時，很謹慎地寫成「訊號感應因子 (F ，

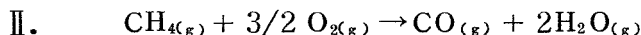
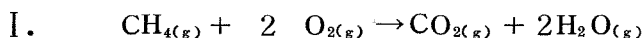
Response factor)」，如此不僅已說明 F 是訊號感應因子，而且附註英文，並換段書寫（原題沒換段）以引起學生的注意，但曾同學還是忽略了。在考場內考生的緊張，其心態是可以理解的；同樣的疏忽也發生在第三題薛同學的卷子上，看漏了「空氣（air）」，也是損失慘重。這一小題的配分是 3 分，因這一錯誤我們自己輕罰 0.5 分，而給曾同學 2.5 分。以此去仲裁未能得逞；結果這一大題曾同學總共得 6 分，其餘三位學生都得 9 分，總成績應算不錯。

第三題 物理化學（17 分）

本題的用意在於認識加熱系統，因使用不當而經常造成一氧化碳中毒事故。本題共有五個子題包括平衡常數的計算，併行反應的平衡問題，以及簡單的化學計量問題的計算（試題見附錄二），本題內容可參考準備題的第 63 與 64 兩題。

本題首先要由各化合物的生成焓與熵算出反應的自由能 ΔG° ，繼而利用 $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$ 或與 $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ 聯立，算出平衡常數。

甲烷在爐中的燃燒可能含有下列的兩反應平行進行



上列反應式中所列 $\text{O}_{2(g)}$ 係取自空氣，計算時應注意 N_2 的含量。本題改變 CH_4 與 O_2 的比例，計算 CO 的平衡莫耳分率，並驗證燃燒不致於產生總莫耳數的改變。題目內容比較複雜，占分也多，我國學生不太習慣於解決這種綜合性需要思考整體且小心處理的題目（大學聯考不可能考這種大而解題需要較多時間的題目），因此除了楊同學一人得滿分外，其餘三人都有所疏忽，實在可惜。這種題目，在出發前雖然預習過，但在考場學生還是自亂陣腳，由其考卷上塗塗改改以及計算錯誤可見一斑。

薛同學寫了三張答案紙，推想費了很多時間，但由於忽略了空氣中氮的成分，致使子題(C)以後的計算都有誤，損失了不少分數。在翻譯試題時，教授們也深恐學生在考場因緊張而失常，無視於空氣與氧的分別，特在中文空氣之後再加（air）以引注意，然薛同學竟也忘了。在評分仲裁時，主持人認為這是化學上的錯誤，但由於我們的解釋勉強被採納，在 C、D、E 的三個子題共爭取到 1.5 分，但總共丟失了 4.5 分，災情可說非常慘重。

曾同學寫了四張答案紙，其中塗改多處，而在最開始的第一子題就算錯，導致往後的答數都差了一點。本來很擔心會被扣很多分數，但經過以與答卷上所寫的同樣方法重

新計算，答數符合，被認為純係算術上的小錯誤，仲裁時認定共得14分，相當幸運。

黃同學在最不應該錯的地方錯了，把氧的熵值當做零予以計算平衡常數，結果一開始K值就錯，當然影響往後的所有計算，這是「化學上」的錯誤，扣分非常重。仲裁時以算法完全正確為由，多爭回了3分，結果這一題黃同學共得9分，由於一時的疏忽，損失了8分。在其他試題幾乎全對的優異表現時，就在這一題只因忽略了氧的熵值而被重罰了，註定與金牌絕緣。雖然最後也得了銀牌，但他領獎時並不很高興，曾自言「真憂鬱」（台語），我們只有好言相勸，比起那麼多未得獎牌的學生，我們已非常滿意，但奉勸學生考前應平常心睡個飽。同校的楊同學與黃同學同樣只需兩張答案紙寫答，非常整齊，本題得了滿分。

總之本題並不難，只稍為複雜而已。我們的學生若都能平常心，個個都能得滿分，因為被扣分的三位，算法都正確。

第四題 有機化學（15分）

本題為有機合成，層次遠超出我國的高中化學課程標準，係由丙二酸二乙基酯的鈉鹽及3-氯-2-甲基丙烯為起始物，經一長串的步驟以合成費洛蒙Frontalin($C_8H_{14}O_2$)。題目要求學生描述合成過程中的每一步驟，並劃A到G七個化合物的化學構造式。其中反應包括水解、脫羧基、環化、縮醛化、親核取代等以及格林納試劑，可說在大二有機化學的層次。不過在準備題第10，14，15等題有類似的問題，因此我們的學生曾經預習過，除了薛同學在最後環化反應的產物G寫錯被扣3分之外，其他三位同學均得滿分（15分），表現極佳。詳細解答請見附錄三。

第五題 有機化學（8分）

本題討論不對稱合成的基本概念，也遠超出我們的課程標準。本題也是有機合成，用具有掌性不對稱中心光學活性的氫硼化試劑 R_2^*BH 以處理1-甲基環戊烯，隨後再經氧化過程可以得一醇類的混合物，具有光學活性。題目要求學生寫下反應可能產生的醇類結構式，標示每一掌性不對稱中心原子的構形R或S，並解釋為何反應所得之醇的混合物具有光學活性。

本題也相當於大二有機化學的層次，不過在預備試題的第6題討論了氫硼反應、氧化反應以及Syn加成反應的立體化學，而在第4、6、16各題提過R與S符號所代表的意義。因此我們的學生曾經預修過，故並不陌生，三位得到滿分，只有楊同學在最後

的解釋為何產物具有光學活性時，說明不清被扣兩分，但在評分仲裁時加以解釋，並將楊同學所寫的中文答案直譯為英文寫下來，我們很有耐性的爭取，最後還是由於大會主席 Prof. Caputo 的裁決爭得了一分，使得楊同學筆試總分得了 60 分中的 58 分。

三、感 想

本屆的 IChO 試題就內容與層次以及其所要求的純精與精準而言，似乎在於要求培養未來的優秀化學家。題目相當難，因此總成績最高的三位學生，其得分率只達 84%，比往年的低了許多。在筆試的理論題方面，可說有些共同點。簡言之：(1)試題具有相當深度，可能是取自研究專題，再將內容簡化或加以註解以適合 IChO 競試。(2)題目長，有該問題的背景說明，雖與解題無直接而絕對必要的關聯，但告訴學生本問題的用意或許在心理上可提高學生解題的興趣或在解題困難時有助於尋找思路。這種題目在我國的考試現況難於出現。多數測驗專家主張與解題無關的字句應刪除，但從教育的觀點，若能有隨機教育的功效，則何妨題目稍長一點。(3)多屬於綜合性的大題目，我國的高三學生不善於這種題目，故需要輔導。(4)解答的大部分都可以用數學式或符號表示，以便閱卷。(5)評分仲裁制度很好，不僅評分公平，藉此可探討學生的思考方式，對化學教育有助益，很值得我們仿效。

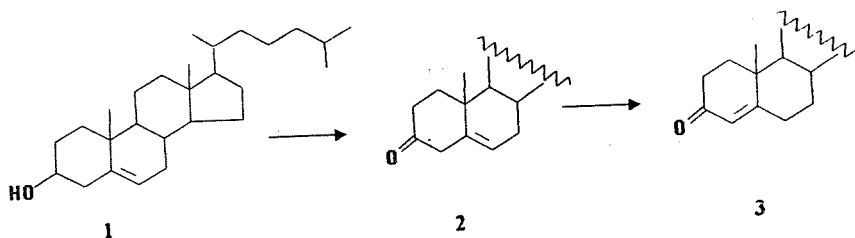
附錄一 第二十五屆國際化學奧林匹亞競賽（實驗試卷）

注意：你必需遵守安全規則

實驗問題 第一題 有機化學

膽固醇(1) (cholesterol) 是一種天然類固醇的代謝物 (steroid metabolites)，存在於動植物有機體中。此化合物能被 Jones' 試劑氧化，形成相對應的 3-酮衍生物(2)。後者，衍生物(2)，與鹼進行碳-碳雙鍵之異構化反應，生成 α, β -未飽合酮(3)。化合物(1)， Δ^5 -3 β -羟基類固醇轉換成相對的 Δ^4 -3-ketones (酮的衍生物，3) 是類固醇化學的重要反應，是各種商用賀爾蒙 (Hormones) 之最後合成步驟的代表。

你的成績將由酮化合物(3)的純度來評定；



步驟：

- 以丙酮 (20mL) 溶解在 50mL 燒瓶 A 內已稱好重的膽固醇 (cholesterol) 試樣 (386mg, 1mmol)；若有需要將其放在熱水浴中溫和加熱。當試樣完全溶解，則以冷水浴將其冷卻至室溫。
- 在上述所得溶液中，一滴一滴地加 Jones' 試劑 (0.40mL)，並溫和地在冷水浴中旋轉燒瓶。在加 Jones' 試劑時，會觀察到綠色沉澱 [$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$] 的產生。
- 用濾紙過濾以除去綠色沉澱。
- 在澄清的濾液中，慢慢加水 (10mL)，這時酮的化合物(2)開始沉澱。
- 沉澱物用 Buchner 漏斗，減壓過濾 (使用濾紙)，以少量的 2:1 (丙酮/水) 的混合液洗晶體。
- 溶解酮的化合物(2)於甲醇 (15mL)，在此溶液加 1 滴 (just one drop) 5% 氫氧化鈉的甲醇 (methanolic NaOH) 溶液。放在熱水浴中加熱 10 分鐘。

- (g) 加水 (約 2mL) 於已冷卻的反應混合物時, Δ^4 -3-ketosteroid (3) 同時沉澱下來。用 Buchner 漏斗在減壓下過濾晶體, 用甲醇再結晶。如果你沒得到結晶, 加水數滴。記住, 你的得分係憑產物的純度而定, 並非產率。
- (h) 在多孔性板上小心風乾固體, 測定酮化合物(3)的熔點, 並在 Student's report 上寫下其值。要考慮標示在溫度計上的溫度讀數的校正 (correction), 並參考卷末的例子。
- (i) 必需保留晶體於塑膠小瓶 B, 寫下你的 P.I.N. (個人編號, 見你的標牌左角上), 將其交給監考的任一位。

酮(3)的熔點將會由實驗監考者 (lab supervisors) 核對。

溫度計讀數校正舉例

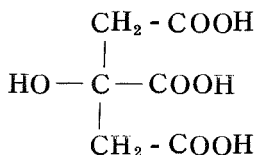
觀察讀數	100°C
溫度計所標示的校正值	+1°C
正確值 (寫在報告上)	99°C

警告: 若要求另一份試樣重做, 將扣五分懲罰。

實驗開始三十分鐘後, 不再提供重做樣品。

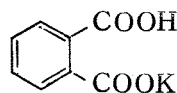
實驗問題 第二題 分析化學

檸檬酸 (2-羥基-1,2,3-丙三酸, citric acid) 在植物及動物組織中分佈很廣, 檸檬汁內含 5~8% 的檸檬酸; 在工業上是以像糖蜜的粗糖溶液加入麴菌類 (Aspergillus niger), 用生物發酵的方式來生產, 在許多的飲料中檸檬酸作為酸化劑及抗氧化劑。



$$\text{MW} = 192.12 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{pK}_1 = 3.06; \text{pK}_2 = 4.74; \text{pK}_3 = 5.40$$



$$\text{MW} = 204.23 \text{ g mol}^{-1}$$

- (a) 用鄰苯二甲酸一鉀鹽 (KHP) 標定氫氧化鈉 (約 0.1 mol/L) 溶液。

實驗步驟

100mL 量瓶 B 含精確稱量過的鄰苯二甲酸一鉀鹽 (KHP, potassium hydrogen phthalate, 2.050 克), 加入水將樣品稀釋至量瓶上 100mL 標示線。取 25.0mL 溶液加入 2~3 滴的酚酞指示劑, 標定氫氧化鈉溶液, 並計算氫氧化鈉的濃度。

- (b) 用滴定法決定檸檬酸的含量。

實驗步驟

在 100mL 量瓶 C 中含未知量的檸檬酸, 用水稀釋至量瓶 100mL 標示線。然後取其中 25.0mL 的溶液放在 250mL 三角燒瓶再用適量的水稀釋。在溶液中加 2~3 滴酚酞指示劑, 用已標定過的氫氧化鈉溶液來滴定, 計算檸檬酸的含量 (質量)。

學 生 報 告

Student's Report

號碼：_____

實驗問題 第一題 有機化學

Δ^4 -3-ketones (酮的衍生物, 3) 熔點 (mp) _____ °C

實驗問題 第二題 分析化學

(A) 氫氧化鈉溶液的標定

未知溶液體積

25.0 mL

滴定所用的氫氧化鈉體積 (平均值)

_____ mL

計算未知溶液中檸檬酸質量 (mass)

_____ mol L⁻¹

(B) 檸檬酸 (citric acid) 滴定

所使用的 KHP 溶液體積

25.0 mL

滴定所用的氫氧化鈉體積 (平均值)

_____ mL

氫氧化鈉溶液之莫耳濃度 (molarity)

_____ 克

附錄二 第二十五屆國際化學奧林匹亞競賽(理論試題)

第一題 無機化學(10分)

碘-131(^{131}I)是碘的一種放射性同位素,可以放出 e^- 粒子,在核子醫學用於決定甲狀腺內分泌異常的分析方法。碘-131的衰變速率常數 k 是 $9.93 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ (秒 $^{-1}$)。

問題:

- (A) 寫出碘-131的衰變反應。
- (B) 計算碘-131的半衰期,用天(d)作單位表示之。
- (C) 計算某一碘-131的樣品要其活性衰減至原來活性的30%所需時間(以天表示)。
- (D) 若知一蓋格計數器(Geiger Counter)可以偵測的極限是 $10^4 \mu\text{c}$,試計算由此計數器所能偵測碘-131的最小值,以克(g)表示。

[註] 一居里(c)相當於放射性同位素的量,其量可以產生每秒 3.7×10^{10} 次衰變。

第二題 分析化學(10分)

膽汁與十二指腸分泌液在身體內的迴流被疑為胃炎的主因,而其醫療係基於抗酸劑(抑制酸性物質),即使其與膽汁酸或溶血卵磷脂(lysolecithin)結合,以緩衝胃液的pH值。兩種膽汁酸,即膽酸(cholic acid,簡稱CA)與甘胺膽酸(glycocholic acid,簡稱GCA),常被選做試劑以研究一些商業用不同抗酸劑配方的性質。在人造的與自然的胃液中的上述兩種酸的分離與測定的分析技術上,都需用高效能液相層析(HPLC)。

從已發表的文獻資料,選擇了A及B兩種層析管柱:為了從A、B二者中選擇一合適管柱,使得前述化合物的分離獲得最佳分離效果,首先進行一些初步的測試。所使用的樣品除上述兩膽汁酸(CA及GCA)外,另外用兩種其他酸,其中一種為不太被管柱吸附的物質(UC),另一個則作為內標準(IS, internal standard)。下表列有這四種酸[不吸附酸(UC)、膽酸(CA)、甘胺膽酸(GCA)、內標準酸(IS)]分別利用A及B管柱分離所得各化合物層析滯留時間(t , Retention Time)。此A及B二層析管柱均為25公分長,並且其管柱效能(Efficiency)均為每公尺(m)管柱有 2.56×10^4 理論板數(N/m)(即 $2.56 \times 10^4 N/m$)。

在實際分析中,某一人造胃液樣品先用適當的溶劑萃取,經處理最後得到1mL的溶

液。人造胃液樣品中的二種膽汁酸 (CA 及 GCA) 已被完全溶於此 1 mL 的溶液中。將 2.7 μmol 的內標準酸 (IS) 加入這萃取液中，再從其中取 100 μL ，以選擇的管柱用 HPLC 來分析。

CA、GCA 相對於內標準酸 (IS) 的訊號感應因子 (F, Response factor) 及各化合物層析吸收峰面積 (peak area) 列於下表：

		管柱 A	管柱 B		
		Column A	Column B		
		t(sec)	t(sec)	F	Area
Unretained compound	不被吸收物質(UC)	120	130	-	-
Cholic Acid (CA)	膽酸 (CA)	380	350	0.5	2200
Glycocholic Acid (GCA)	甘胺膽酸 (GCA)	399	395	0.2	3520
Internal standard(i.s.)	內標準酸 (IS)	442	430	1.0	2304

下列三個式子可用來回答下列問題：

$$R = (\sqrt{N}/4) \times [(\alpha - 1)/\alpha] \times [K/(K+1)] \quad (1)$$

$$\alpha = t_2/t_1 = (t_2 - t_0)/(t_1 - t_0) \quad (2)$$

$$K = K_2 = t_2/t_0 = (t_2 - t_0)/t_0 \quad (3)$$

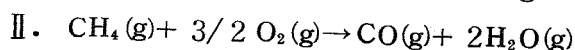
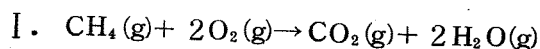
問題：

- (A) 計算所有波峰相鄰化合物間的 R 、 α 、 K' ，用這些值說明在此二層析管柱中，使用那一個管柱 (管柱 A 或 B) 比較好？注意若要做正確的決定，須要所有的化合物 (除不被吸附化合物 UC 外) 儘可能完全互相分離 (底線分離)。
- (B) 計算在萃取溶液中每一種酸 (CA 及 GCA) 的含量。

第三題 物理化學 (17 分)

本題的用意在於認識加熱系統，因使用不當而經常造成一氧化碳中毒事故。在空氣中我們可以忍受的一氧化碳濃度是 $\leq 5 \text{ ppm}$ ，而最高容忍限度是 50 ppm。

甲烷燈 (methane burner) 可能會有下列的兩反應平行進行：



	CH ₄	O ₂	CO ₂	CO	H ₂ O
ΔH°_f (kJ mol ⁻¹)	-74.9	0	-393.5	-110.5	-241.8
S° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	186.2	205.0	213.6	197.6	188.7

問題：

- 假定 ΔH° 及 ΔS° 均與溫度無關，試計算上列兩反應在 $T = 1500\text{K}$ 時的平衡常數。
- 調整引入甲烷燈的空氣 (air)，使 CH_4/O_2 混合氣體的莫耳比 (mole ratio) 為 $1/2$ 時。試求在平衡時 ($T = 1500\text{K}$, $P = 1\text{ atm}$) 氧與一氧化碳的莫耳數關係。空氣的體積組成為 $80\% \text{ N}_2 + 20\% \text{ O}_2$ 。假設在平衡時，甲烷的分子數幾近於零， $n(\text{CH}_4) = 0$ 。試根據在問題(A)所得的解答，簡要地說明此一假設的適切性。
- 試在問題(B)所給的條件下，計算 CO 的平衡莫耳分率。假設 CO 的莫耳分率與 CO_2 的莫耳分率相比非常小，因此燃燒不致於產生總莫耳數 (total number of moles) 的改變。試以數據說明上述假設的適切性。
- 重複問題(B)與(C)的計算方法，若引入甲烷燈的空氣增為兩倍 [與問題(B)相比；亦即 $1\text{ mol CH}_4 / 4\text{ mol O}_2$]，重新計算氧與一氧化碳的莫耳分率。
- 假設氣相的組成在 1500K 至室溫之間，不會有明顯的改變，而同時忽略水蒸氣 (water vapor) 會影響氣相組成的可能。試在問題(B)與問題(D)的條件下，水蒸氣 (water vapor) 凝結後，分別計算氣相 (fumes) 中 CO 的濃度 [以體積 ppm (ppm by volume) 表示]。

第四題 有機化學 (15分)

- Frontalin (C, 67.58% ; H, 9.92% 和 O, 22.50%) $\text{MW} = 142$ 是一種西方松樹甲蟲放出的費洛蒙。它是一種縮醛 (Acetal)，可以由丙二酸二乙基酯的鈉鹽 (Sodium diethylmalonate) 及 3-氯-2-甲基丙烯 (3-Chloro-2-methylpropene)，經過一長串的步驟來合成。
- 由上述第一步的反應所生成的產物 A，可以先用濃氫氧化鉀溶液水解，再用熱醋酸處理脫羧基 (decarboxylated) 得化合物 B。化合物 B 與 NaHCO_3 水溶液反應放出氣體，也可以與冷的 KMnO_4 水溶液反應而使顏色轉為褐色。
- 化合物 B 被 LiAlH_4 轉換成為一新化合物 C ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$)。
- 此化合物 C 用 p-toluenesulfonyl chloride 的吡啶 (pyridine) 溶液處理後，再用氰化鈉 (Sodium Cyanide) 的 DMSO (Dimethylsulfoxide) 溶液處理，得化合物

D ($C_7H_{11}N$) 。

- (5) 接下來化合物 D 與 $MeMgI$ 反應，再水解可得化合物 E ($C_8H_{14}O$)，其紅外光譜 (IR) 在 1700cm^{-1} 附近有吸收。
- (6) 化合物 E 再與間氯過氧苯甲酸 (metachloroperbenzoic acid) 進行環氧化反應產生 F ($C_8H_{14}O_2$)。F 再用稀酸處理即轉變為 G，縮醛類 Frontalin。

問 題：

描述合成過程中的每一步驟，並畫出 A 到 G 七個化合物的化學構造式。

第五題 有機化學 (8 分)

將 1 - 甲基環戊烯 (1-methylcyclopentene) 用具掌性不對稱中心光學活性 (chiral optically active) 的氫硼化 (hydroborating) 試劑 (R_2^*BH) 處理，隨後再經氧化過程處理，可以得一醇類的混合物，此混合物具有可以旋轉偏極光平面的光學活性。

[H.C. Brown., J. Org. Chem., 47, 5074, 1982]

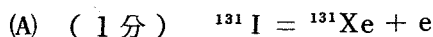
問 題：

- (A) 寫下反應可能產生的醇類之結構式。
- (B) 標示醇類分子中每一掌性不對稱中心原子的構形 (configuration) (R 或 S)。
- (C) 試以一簡單句子解釋為何反應所得之醇的混合物具有光學活性。

附錄三 第二十五屆國際化學奧林匹亞競賽

理論試題的參考解答與其配分標準

第一題 無機化學 (10 分)



(B) (3 分) 衰變是一級反應，因此

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \quad \text{and} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{9.93 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1} \times 86400 \text{ s d}^{-1}} = 8.08 \text{ d}$$

(C) (3 分) 對一級反應

$$\ln \frac{C_0}{C} = k \times t$$

式中 C_0 及 C 分別為時間 0 與 t 時的濃度，因此

$$\ln \frac{100}{30} = 9.93 \cdot 10^{-7} \times t$$

$$t = \frac{1.212 \cdot 10^6}{8.64 \cdot 10^4} = 14.03 \text{ d}$$

(D) (3 分) 一居里(c)相當於放射性同位素的量，其量可以產生每秒 3.7×10^{10} 次衰變。

$$1 \text{ mc} = 3.7 \cdot 10^7 \text{ dis s}^{-1}$$

$$1 \mu\text{c} = 3.7 \cdot 10^4 \text{ dis s}^{-1}$$

因此

$$10^{-4} \mu\text{c} \times 3.7 \cdot 10^4 \text{ dis s}^{-1} = 3.7 \text{ dis s}^{-1} = -\frac{dN}{dt}$$

碘-131 的半衰期以秒表示 $t_{1/2} = 8.08 \text{ d} \times 86400 \text{ s d}^{-1} = 6.98 \times 10^5 \text{ s}$

$$m = -\frac{dN}{dt} \times \frac{t_{1/2} \times \text{at. wt.}}{\ln 2 \times N_A} = \frac{3.7 \times 6.98 \cdot 10^5 \times 131}{0.693 \times 6.02 \cdot 10^{23}}$$

$$= 8.11 \cdot 10^{-16} \text{ g}$$

本題的衰變反應與反應速率可參考準備題第 17 與 18 兩題。

本題係 Napoli 大學 Benedetti 教授提供。

第二題 分析化學(10分)

色層分析是目前分離與定量有機化合物最有力的技術，自易揮發物至高分子量的物質均可適用。當色層分析與質譜儀聯結使用時，甚至可從非常複雜的混合物中相當肯定地確認化合物。在許多不同的領域裡，尤其是在生物化學與醫學上，其化合物不適用於氣相色層分析時，高效能液相層析法(HPLC)已漸成爲一種日常性的分析技術。

在準備題的第24~26三題，均與色層分析技術有關，故學生對層析過程的理論與關係應已熟悉；尤其是基本的參數、方程式及解問題(A)，(B)及(C)時所需的觀念皆在準備題第24及26題中出現過；而問題(D)的論證則與準備題的第25及26題有密切的關係。

(A) (每計算值0.5分，正確答案1.0分) 底線分離的條件是：每一對波峰(GCA/CA, i_s /GCA)的 $R \geq 1.5$ 。N則可由將管柱長度25 cm 加入考慮後的理論板數(N/m)值計算而得。

$$N = 2.56 \times 10^4 \times (25/100) = 64 \times 10^2$$

再將 α ，K，N值代入方程式，則每一對波峰的R值可得：

管柱A

$$\alpha_{GCA/CA} = (399 - 120) / (380 - 120) = 279/260 = 1.07$$

$$K'_{GCA} = (399 - 120) / 120 = 2.32$$

$$R_{GCA/CA} = (\sqrt{64 \times 10^2} / 4) \times (0.07/1.07) \times (2.32/3.32) = 0.91$$

$$\alpha_{i_s/GCA} = (442 - 120) / (399 - 120) = 322/279 = 1.15$$

$$K'_{i_s} = (442 - 120) / 120 = 2.68$$

$$R_{i_s/GCA} = (\sqrt{64 \times 10^2} / 4) \times (0.15/1.15) \times (2.68/3.68) = 1.9$$

管柱B

$$\alpha_{GCA/CA} = (395 - 130) / (350 - 130) = 265/220 = 1.20$$

$$K'_{GCA} = (395 - 130) / 130 = 2.04$$

$$R_{GCA/CA} = (\sqrt{64 \times 10^2} / 4) \times (0.20/1.20) \times (2.04/3.04) = 2.2$$

$$\alpha_{i_s/GCA} = (430 - 130) / (395 - 130) = 300/265 = 1.13$$

$$K'_{i_s} = (430 - 130) / 130 = 2.31$$

$$R_{i_s/GCA} = (\sqrt{64 \times 10^2} / 4) \times (0.13/1.13) \times (2.31/3.31) = 1.6$$

對管柱B而言，R的最小值是1.6(>1.5)，故可完全底線分離。但管柱A，其GCA/CA對的 $R = 0.91$ (<1.5)，因此不能完全底線分離。所以應該使用管柱B。

(B) (3分) 在萃取液(1mL)中所含酸的量可由下列關係求出：

$$\mu\text{moles}_{\text{acid}}/\mu\text{moles}_{\text{i.s.}} = (\text{Area}_{\text{acid}}/\text{Area}_{\text{i.s.}})/F$$

式中 F 是訊號感應因子。

所以：

$$\mu\text{moles}_{\text{acid}} = [(\text{Area}_{\text{acid}}/\text{Area}_{\text{i.s.}})/F] \times \mu\text{moles}_{\text{i.s.}} \times (1000/100)$$

$$\text{CA} = [(2200/2304)/0.5] \times 2.7 \times 10 = 51.6 \mu\text{moles}$$

$$\text{GCA} = [(3520/2304)/0.2] \times 2.7 \times 10 = 206 \mu\text{moles}$$

第三題 物理化學 (17 分)

本題的用意在於認識加熱系統因使用不當而經常造成一氧化碳中毒事故。本題包括平衡常數的計算、併行反應的平衡問題，以及簡單的化學計量問題的計算。本題內容可參考準備題的第 63 與 64 兩題。

(A) (3 分)

$$\Delta_r H^\circ = 74.9 - 393.5 - 2 \times 241.8 = -802.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = -186.2 - 2 \times 205.0 + 213.6 + 2 \times 188.7 = -5.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} K_I &= \exp [-(\Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ)/RT] \\ &= \exp [(802.2 - 1.5 \times 5.2)/8.314 \times 1.5] \\ &= 4.62 \times 10^{27} \end{aligned}$$

$$\Delta_{II} H^\circ = 74.9 - 110.5 - 2 \times 241.8 = -519.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{II} S^\circ = -186.2 - 1.5 \times 205.0 + 197.6 + 2 \times 188.7 = 81.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$K_{II} = \exp [(519.2 + 1.5 \times 81.3)/8.314 \times 1.5] = 2.13 \times 10^{22}$$

(B) (4 分) 因為 K_I 與 K_{II} 均非常大，兩反應的平衡完全移至右邊，因此

$$\text{平衡時：} n_{\text{CH}_4} = 0, n_{\text{H}_2\text{O}} = 2; n_{\text{N}_2} = 8; n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} = 1;$$

$$n_{\text{O}_2} = 2 - (2n_{\text{CO}_2} + 1.5n_{\text{CO}}) = 0.5n_{\text{CO}}$$

(C) (4 分) 在反應 I，總莫耳數不變。在反應 II，總莫耳數由 8.5 變為 9 (考慮 N_2 的存在)，但是這個變化對總莫耳數的影響幾乎可以忽略，因為 $K_{II} \ll K_I$

$$\text{反應前：} n_{\text{tot}} = n_{\text{CH}_4} + n_{\text{O}_2} + n_{\text{N}_2} = 1 + 2 + 8 = 11$$

$$K_{II}/K_I = P_{\text{CO}} P_{\text{O}_2}^{1/2} / P_{\text{CO}_2} = x_{\text{CO}} (x_{\text{O}_2} P)^{1/2} / x_{\text{CO}_2}$$

$$x_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}_2} / n_{\text{tot}} = (1 - n_{\text{CO}}) / n_{\text{tot}} = 1/11$$

因為 $K_{II} \ll K_I$ 的結果， $n_{\text{CO}} \ll n_{\text{CO}_2}$

$$(x_{\text{CO}})^{3/2} = (K_{II}/K_I)(2/P)^{1/2}/11$$

$$= (2.13 \times 10^{22} \times 1.414) / (4.62 \times 10^{27} \times 11)$$

$$= 5.93 \times 10^{-7}$$

$$x_{\text{CO}} = 7.06 \times 10^{-5}$$

(D) (3分) $n_{\text{tot}} = n_{\text{CH}_4} + n_{\text{O}_2} + n_{\text{N}_2} = 1 + 4 + 16 = 21$

平衡時: $n_{\text{O}_2} = 4 - (2n_{\text{CO}_2} + 1.5n_{\text{CO}}) = 2 + 0.5n_{\text{CO}} = 2$;

$$n_{\text{CO}_2} = 1 - n_{\text{CO}}$$

$$K_{\text{II}}/K_{\text{I}} = x_{\text{CO}}(x_{\text{O}_2}P)^{1/2} / x_{\text{CO}_2} = x_{\text{CO}}(2/21)^{1/2} 21 = (42)^{1/2} x_{\text{CO}}$$

$$x_{\text{CO}} = 42^{-1/2} K_{\text{II}}/K_{\text{I}} = 42^{-1/2} \times 2.13 \times 10^{22} / 4.62 \times 10^{27}$$

$$= 7.11 \times 10^{-7}$$

(E) (3分) 由於水蒸氣凝結的結果，在(C)時氣相中的莫耳數由 11 變 9，而在(D)時由 21 變為 19。因此在(C)時，CO 的莫耳分率變為：

$$x_{\text{CO}} = 7.06 \times 10^{-5} \times 11/9 = 8.63 \times 10^{-5}$$

而在(D)時變為：

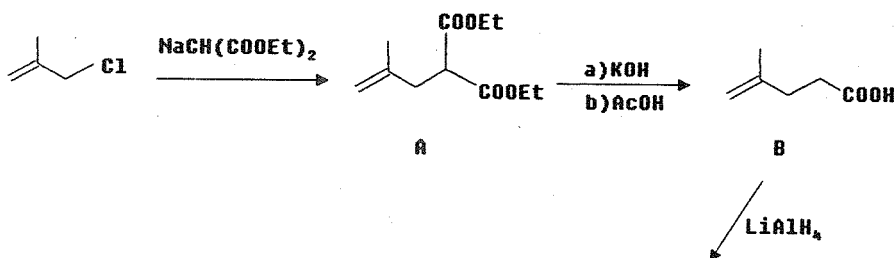
$$x_{\text{CO}} = 7.11 \times 10^{-7} \times 21/19 = 7.86 \times 10^{-7}$$

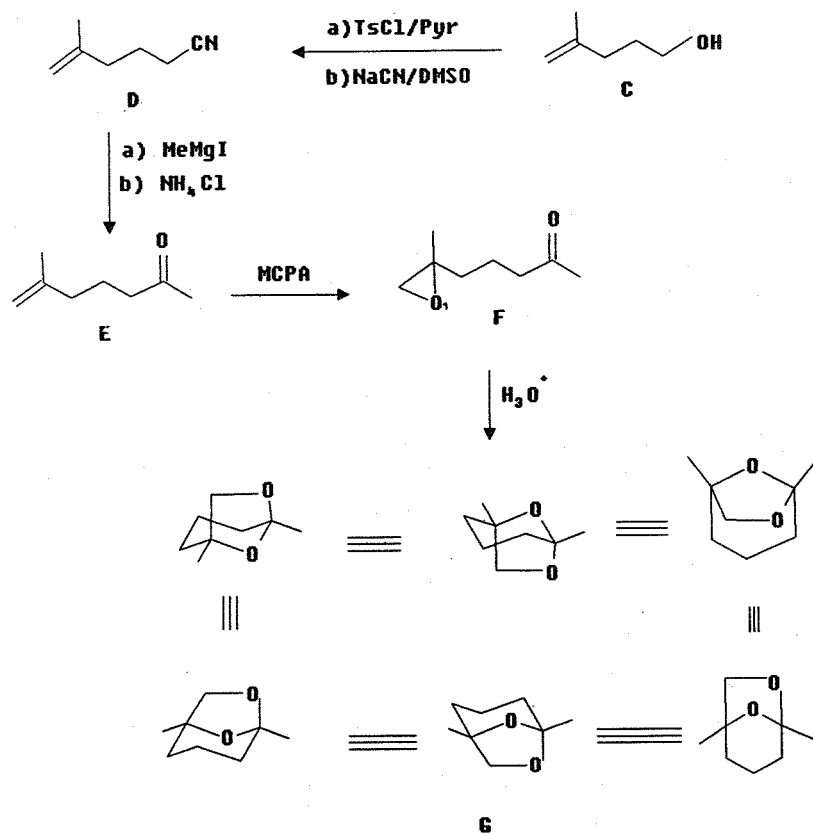
這些值分別相當於 86 與 0.8ppm。

本題由 Modena 大學的 Mirone 教授提供。

第四題 有機化學 (15分)

從起始物製備費洛蒙 Frontalin 的許多合成步驟經常在合成化學的問題中出現。在準備題第 10 題及第 14 題記載了丙二酸二乙基酯的使用，且在第 10 題中討論丙二酸的脫羧基反應。此外在第 10、14、15 題也分別討論了格林納試劑、親核取代反應及縮醛化反應。





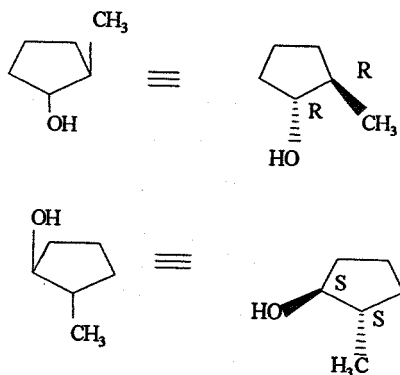
- (A) (2 分) (E) (3 分)
 (B) (2 分) (F) (2 分)
 (C) (1 分) (G) (3 分)
 (D) (2 分)

本題由 Bologna 大學的 Todesco 教授提供。

第五題 有機化學 (8分)

本題討論不對稱合成的基本觀念。準備試題第 6 題討論了氫硼化反應，氧化反應及 syn 加成反應的立體化學。在第 4, 6, 16 題則提過 R 與 S 符號所代表的意義。

A), B)



C) 由於氫硼試劑的掌性對稱選擇，一個掌性構形比另一構形佔優勢，亦即



(A) (4分)

(B) (2分)

(C) (2分)

本題由 Napoli 大學的 Caputo 教授提供。