

42nd International Chemistry Olympiad Japan, 2010

第四十二屆國際化學奧林匹亞
日本, 2010



第四十二屆國際化學奧林匹亞競賽決選營
實作測驗 時間：5 小時
2010年五月15日 08:00-13:00



Chemistry : the key to our future

化學：打開我們未來的鑰匙

第 42 屆國際化學奧林匹亞競賽決選營

實作競賽題(一)

時間： 5 小時 編號： _____ 分數： _____

實驗開始前，先檢查藥品及器材是否齊全

藥品	器材
EXP 1	錐形瓶： 125 mL 5 個
含 Zn ²⁺ Al ³⁺ 樣品液 200 mL	燒杯： 800 mL 1 個 400 mL 1 個 250 mL 1 個 100 mL 3 個
0.01 M EDTA _(aq) 200 mL	
0.01 M Zn ₂₊ 標準液 200 mL	
0.1 M CH ₃ COOH _(aq) 100 mL	
0.02 M HCl _(aq) 100 mL	
0.5 M NaOH _(aq) 100 mL	
pH 4 緩衝液 200 mL	
甲基橙指示劑 (MO) 3 mL	
二甲酚橙指示劑 (XO) 3 mL	
NH ₄ F _(s) 置於天平處	
	定量瓶： 100 mL 1 個 10 mL 1 個
	量筒： 50 mL 1 個 25 mL 1 個
EXP 2	
樣品 A-E (分別以數字代號表示)	10 mL 吸量管 1 支
2 M NaOH _(aq) 3 mL	安全吸球 1 個
2 M NH ₄ OH 3 mL	
1% AgNO ₃ 3 mL	50 mL 滴定管 2 支及架
	漏斗 1 個
	玻棒 1 支
公用器材	藥勺 1 個

蒸餾水	鑷子	1 支
	洗瓶	1 瓶
	棉手套	1 雙
清潔劑	攪拌子	2 個
	表玻璃	1 個
衛生紙	溫度計	1 支
	加熱板	1 個
	陶磁盤	2 個
	塑膠滴管	5 支
	噴燈及白金絲	1 組

實作競賽題(一)

利用 EDTA 滴定法分析鋅鋁合金

合金中，鋅鋁合金為日本開發主要應用於工業的重要合金。最著名的例子，超級鋁合金“7075”，是最強的鋁合金已用於飛機製造工業。最近，又發展出一種新型鋅鋁合金，顯示出有趣的機械性能。該合金在室溫下是固體，但在適當的機械應力下它很容易塗抹如澱粉糖漿一樣。此性質被稱為“超級可塑性”，這有助於此合金的工業應用，例如高性能，半永久性地震阻尼器保護建築物免受地震的影響。這種獨特的性質來自於合金的微粒結構中含 7-50% 的鋁(重量%)。

組成是發展這種先進合金的基本參數。在這個實驗中，你要檢測這種類型的合金的組成，你會得到一個測試溶液，模擬溶解的合金樣品；50 mL 溶液含有 30-35 mg 的鋅和 10-15 mg 的鋁，並用鹽酸酸化到 pH 1。您將必須用 EDTA 滴定法確定樣品溶液中 Zn^{2+} 和 Al^{3+} 的濃度。EDTA (乙二胺四乙酸) 為螯合劑。遮蔽和反滴定技術也被採用。

實驗步驟

1-1 用吸量管吸取 10 mL 的樣品溶液到一個 125 mL 錐形瓶並放入攪拌子。在磁攪拌

器上開始攪拌溶液，並添加數滴的甲基橙(MO)指示劑。再加入 30 mL 0.01 M 的 EDTA 標準溶液。慢慢滴入 NaOH 溶液到瓶中，調整混合物的 pH 值，直到甲基橙的顏色會有些微的改變，從紅色到橙色 (pH值約3.5)。將錐形瓶放置在加熱板上煮沸幾分鐘，然後將錐形瓶放在冰浴中冷卻混合物。冷卻後，再將錐形瓶放在磁攪拌器上並加入幾滴 XO 指示劑。

1-2 用下列方法將 pH 值調整到約 5.5：先加入 10-15 mL 緩衝液到瓶中再慢慢滴入 NaOH 溶液，直到 XO 指示劑的顏色從黃色到淡紫色，此時再滴入 0.1 M 的醋酸溶液，直到明顯的黃色又再出現。現在可以用 0.01 M Zn^{2+} 的標準溶液來滴定，直到顏色變成紫紅色。此步驟 (1-2) 中滴定液的使用量，稱為“A”毫升。

(注意：不要倒掉滴定後之混合物，你將需要在步驟 2-1 中再滴定它。)

註：確定終點是有點困難，因為接近終點時顏色的變化，是逐漸的由黃變紫紅。當顏色差不多為紅紫色時，記錄滴定之體積，然後再加一滴的滴定劑，如果顏色有變化，則記錄體積，然後再加一滴滴定劑。重複此過程，直到顏色沒有變化，然後記錄前面的滴定之體積。如果 EDTA 仍然存在，顏色將變回黃色，需再加入更多的滴定液，直至顏色可以維持紫紅色至少一分鐘。

2-1 加入約 1.0 g 的 NH_4F 到步驟 1-1 的滴定混合物，並加熱直到沸騰。將錐形瓶放

到冰浴中冷卻，再放到磁攪拌器上。冷卻後滴入 0.1 M 的醋酸溶液直到黃橙色出現，

此時 pH 值約為 5.5。再次使用 0.01M 的 Zn^{2+} 標準溶液滴定混合物。

此步驟 2-1 滴定使用的體積被為“B”毫升。

第四十二屆國際化學奧林匹亞競賽決選訓練營實作測驗

答案卷 時間： 5 小時 編號： _____ 分數： _____

問題：

1. 在步驟 1-1 和 1-2 中為何調整 pH 值需要以逐步的方式，到約 3.5 和約 5.5？(考慮每種金屬離子和 EDTA 或羥基 (-OH) 錯合物的穩定度的差別來解釋原因。) 2%

2. 在步驟 2-1 中，加入氟化銨的作用是什麼？ 2%

3. 用計算式來表達如何用滴定結果 (A 和 B) 來計算 Al^{3+} 和 Zn^{2+} 離子在樣品溶液的濃度。 2%

實驗結果：

將實驗數據填入下列表格，你可以決定多少次滴定，才可得到具再現性的數據，以供平均。

40%	第一次滴定	第二次滴定	第三次滴定	第四次滴定	
$V_{(初)}$					
$V_{(末)}$					
$V_{(滴定量)}$					

4. 計算 Al^{3+} 和 Zn^{2+} 離子在樣品溶液的莫耳濃度。 2%

5. 假設樣品中只包含鋁和鋅，計算合金組成的重量百分比。 2%

實作競賽題(二)與答案卷

EXP 2 定性分析-鹽類之鑑定

樣品 A 至 E 是無機離子化合物，共有 10 種不同的離子。你必須確定各樣品之物質。
除樣品外，還有下列試劑和設備可使用：

下列試劑可用於分析：

2 M NaOH, 2 M NH₃, 1% AgNO₃ 和噴燈及白金絲。

將各物質的化學式，以及你的理由-用離子方程表示-填入下表內：

樣品	編號	化學式	理由
A		6%	4%
B		6%	4%
C		6%	4%
D		6%	4%
E		6%	4%

實驗記錄：(本記錄不計分，僅方便你記錄實驗結果)

樣品	NaOH	NH ₄ OH	AgNO ₃	噴燈及白金絲	
A					
B					
C					
D					
E					

樣品	A	B	C	D	E	
A						
B						
C						
D						
E						

第 42 屆國際化學奧林匹亞競賽決選營

實作競賽題(三)

< β -nitrostyrene 的合成>

2010/05/14 08:00~13:00

實驗安全法則

- (1) 實驗進行中，請全程穿上實驗衣及戴上安全眼鏡和拋棄式手套並遵守實驗安全法則；拿取熱水時，請戴上棉質手套。違反安全法則者，立刻驅逐出場並喪失本實驗之競賽資格。
- (2) 實驗過程中請注意安全，如果不慎被酸、鹼或其他藥品噴濺到時，請立即用大量清水沖洗，並通知老師。
- (3) 實驗器材(藥品)每人一份，除非原已短缺或破損，否則不給予更換或補發，並只能使用本實驗所提供的器材。
- (4) 實驗開始前請務必先在每一張試卷上寫上你的編號。
- (5) 實作競賽題(三)一共 7 頁(包含此頁)。

公用實驗器材及藥品

毛細管	紫外線燈 (UV 燈)
TLC 的展開液(Hexane : EA = 19 : 1)	布氏漏斗
熱水	抽濾裝置
碎冰塊	

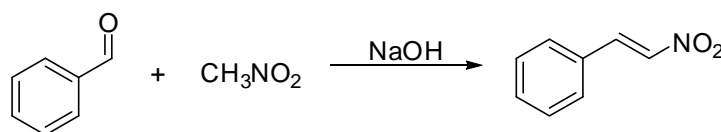
實驗器材 (每人一份)

TLC 的展開槽 (1 個)	鑷子 (1 支)
薄層色層分析片(TLC 3 片;5 cm*2 cm)	20 mL 樣品瓶 (1 個, 已秤重空瓶)
棉質手套 (1 雙)	拋棄式手套 (1 雙, 可隨時更換)
濾紙 (3 張)	活性碳口罩 (1 個, 可隨時更換)
玻璃漏斗 (直徑 6 公分; 1 個)	100 mL 圓底瓶 (1 個)
塑膠滴管 (5 支)	金屬鍋 (1 個)
10 mL 量筒 (1 個)	125 mL 錐形瓶
磁石 (1 個)	7 mL 樣品瓶
刮勺 (2 支)	100 mL 燒杯(已裝有乙醇)
工業級丙酮 (已裝於洗瓶中, 清洗用; 清洗過程中若使用完畢, 可隨時至前面補充裝滿)	

實驗藥品 (每人一份)

苯甲醛 (Benzaldehyde)	6 M 鹽酸水溶液 ($\text{HCl}_{(\text{aq})}$)
硝基甲烷 (Nitromethane)	試藥級乙醇 (俗稱酒精, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)
10 M 氫氧化鈉水溶液 ($\text{NaOH}_{(\text{aq})}$)	甲醇 (CH_3OH)

實驗原理



(一) 再結晶(Recrystallization)

再結晶(Recrystallization)對化學物質尤其是固體而言是一種非常重要的純化技巧，在實驗室純化固體所用的結晶方式，首先是將固體或黏稠狀的混合物完全溶解在適當及適量的熱溶劑中，待溶液冷卻至某個溫度時，將會形成過飽和的溶液而使固體結晶出來。在此狀況下，分子會逐漸堆積在晶格上，形成高純度而排列整齊的晶體，而在形成晶體的過程中，因為雜質的溶解度較大且濃度並未到達過飽和，所以會繼續溶解在溶液中而不會形成結晶，如此便可達到純化固體的效果。最後再將所得到的結晶用過濾法(或其他方法)分離，並用冷的溶劑洗滌除去晶體表面的雜質後，乾燥後得到晶體。

(二) 薄層色層分析法(Thin-Layer Chromatography；簡稱 TLC)

除了蒸餾、萃取和再結晶的方法外，層析法(Chromatography)也是一種高效率分離混合物的方法。層析法廣泛的定義為利用不同的化合物在靜相(stationary phase)與動相(mobile phase)之間的分佈不同來分離混合物的方法。層析的種類繁多，管柱層析法(column chromatography)和薄層層析法(Thin-Layer Chromatography)是實驗室中常用的方法。本實驗將專注於薄層色層分析法的介紹。

薄層色層分析法(Thin-Layer Chromatography；簡稱 TLC)是用鋁礬土(alumina)、矽膠(silica gel)或其他已含有膠結劑(常用的是硫酸鈣)的物質，混成稀泥後，均勻的塗抹在乾淨的玻片、鋁片或膠片上，待乾燥後，就形成了靜相的薄層，藉此來進行混合物的分離。將欲分離的試樣溶液，用毛細管點在層析片的一端，量越少分離的效果越好越明顯，然後放入盛有少量展開液的展開槽中，透過毛細現象，混合物中不同的化合物，因其與靜相、動相之間的吸附程度、親和力的不同，故展開劑會攜帶著不同成分，沿著薄層板緩緩上升，而將各成分分離開來。可藉由物理或化學方法呈色，由呈色的位置來計算各成分移動的距離，與展開劑移動的距離之比值，得 R_f 值。此數值為該化合物於此展開劑的特性，可作鑑定、分離混合物之最佳條件之用。

$$R_f = \frac{\text{化合物上升的高度}}{\text{展開劑前沿上升的高度}}$$

薄層層析在有機化學上有很多重要的用途：

- (1) 估計兩化合物是否相同； R_f 值不同的，必為不同的化合物，但 R_f 相同的，則不一定是相同的化合物。
- (2) 決定混合物至少含有幾種不同成分。
- (3) 檢視有機化學反應進行的程度。

實驗步驟

★本實驗之藥品及產物具有揮發性氣味及刺激性，在實驗的過程中請

全程戴上活性碳口罩及拋棄性手套★

1. 加入 5 mL 的甲醇於 100 mL 的圓底瓶中，並放入攪拌子。
2. 以量筒量取 2 mL 的苯甲醛及 1 mL 硝基甲烷倒入步驟 1 的圓底瓶中，並置於冰浴下，使用加熱板攪拌均勻。
3. 以量筒量取 2 mL NaOH(10 M, 已配置)，利用滴管緩慢的滴加到圓底瓶中，讓反應瓶持續攪拌 10 分鐘(此時會有固體產生)。
4. 加入 14 mL 的冰水，使其溶解(若不溶則再加少許冰水)。
5. 以量筒量取 10 mL HCl 加於 125 mL 的錐形瓶中。
6. 將步驟 4 的反應混合物緩慢滴加到步驟 5 的錐形瓶中。(此時會有黃色固體產生)
7. 用毛細管從反應瓶中沾取少量步驟 6 的溶液，輕輕地點在薄層色層分析片(TLC 片)上標 2 的位置。(請輕輕點在所指定的位置上，如下圖)

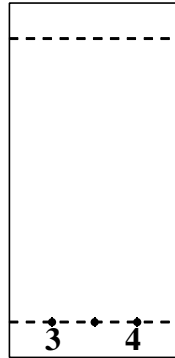


8. 再以毛細管分別沾取少量的苯甲醛的標準液輕輕地點在標 1 的位置。(請輕輕點在所指定的位置上，如上圖)
亦即：左邊 1 為苯甲醛 (Benzaldehyde) 的標準液，右邊 2 為反應的溶液。
9. 取約 2 mL 的展開液 (請至前面講桌領取) 加到展開槽中，之後將步驟 8 的 TLC 片置於展開槽中，待展開液移動到 TLC 片上方已事先畫好的特定位置時用鑷子迅速將 TLC 片取出。
10. 將步驟 9 的 TLC 片，置於紫外線燈(UV 燈)下，觀察是否有吸收，並用鉛筆輕輕地描繪出有 UV 吸收的位置。之後將已描繪出 UV 吸收位置的 TLC 片，貼到下方實驗紀錄(一)中所指定的位置上。(請至前面講桌拿取膠帶)
11. 以布式漏斗和抽濾裝置進行抽濾，並反覆用冰水清洗 2~3 次。
12. 將固體轉移至 125 mL 錐形瓶中，加入適當的試藥級乙醇(已裝入 100 mL 燒

編號：_____

杯中)，用金屬鍋取約半滿的熱水，用水浴法進行再結晶(可持續加熱)。

13. 將錐形瓶移出並置於冰浴中一段時間後，瓶中會出現再結晶後的黃色固體。
14. 以布式漏斗和抽濾裝置進行抽濾收集黃色固體產物。
15. 利用刮勺，刮取少量的固體產物，並將其置於 7 mL 樣品瓶中。再用少量的試藥級乙醇溶解之。
16. 用毛細管從步驟 15 的樣品瓶中沾取少量的溶液，輕輕地點在薄層色層分析片(TLC 片)上標 5 的位置。(請輕輕點在所指定的位置上，如下圖)



17. 重複步驟 8~10。
亦即：左邊 3 為苯甲醛 (Benzaldehyde) 的標準液，右邊 4 為步驟 16 的溶液。
18. 將已描繪出 UV 吸收位置的 TLC 片，貼到下方實驗紀錄(一)中所指定的位置上。(請至前面講桌拿取膠帶)
19. 請將再結晶後的產物轉移至 20 mL 樣品瓶中(已秤重並編號)，然後拿去天平秤重並記錄，再裝進原來裝藥品的夾鏈袋(已標有號碼)中，並請至前面講桌，使用釘書機裝訂交回。

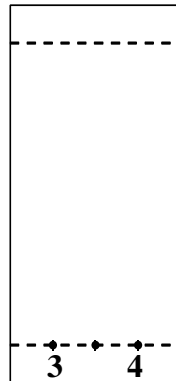
編號：_____

實驗紀錄

(一) 請以鉛筆描繪出 TLC 片在 UV 燈下有吸收的位置，並將其使用膠帶貼在以下所指定的位置上。(20 分)



(步驟 10 的 TLC 片)



(步驟 18 的 TLC 片)

編號：_____

(二) 請計算步驟 9 的產率

(二、三部分共 25 分)

樣品瓶的重量：_____ g

樣品瓶加上產物的重量：_____ g

產物的重量： $\frac{\text{_____ g}}{\text{(樣品瓶加產物的重量)}} - \frac{\text{_____ g}}{\text{(樣品瓶的重量)}}$
= _____ g

計算出你的產率：_____ %

(請詳列計算式)

(假設原子量 H : 1.00 ; O : 16.00 ; C : 12.00 ; N : 14.0)

密度(苯甲醛 : $d = 1.12$, 硝基甲烷 : $d = 1.05$)

請寫出此反應產物之分子式：_____

請寫出此反應產物之分子量：_____

(a) 理論產量：_____ g

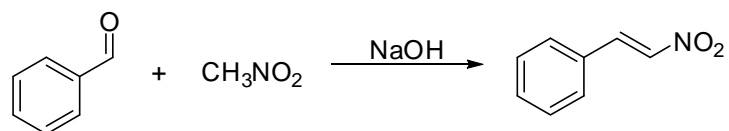
(b) 實際產率：_____ %

編號：_____

(三) 回答問題

1、試寫出本實驗合理的反應機構。

反應式如下：



3、在本實驗過程為反應物滴入酸中，但已知如果將酸滴入反應物會降低產率，試問原因為何？

4、極性越大的化合物，其 R_f 值會是越大還是越小？

(四) 純度測量(¹H-NMR, C13-NMR, 熔點, 由老師量測)。

(55 分)