

2014 年第四十六屆國際化學奧林匹亞競賽 --實作試題(1)

第四十六屆國際化學奧林匹亞競賽代表團

共三個題目，作答時間：5 小時

【化學藥品清單】

標籤上標示的濃度為大約值，真正的濃度值顯示在實作題的各表中

Chemical/Reagent	Quantity	Placed in	Labeled	Safety
Practical Problem 1				
0.100 M KI solution	120 mL	Glass bottle	0.1 M KI	H320
Solution #A1 contains KI, Na ₂ S ₂ O ₃ , and starch indicator in distilled water	40 mL	Glass bottle	Solution #A1	H314, H302, H315, H319
Solution #B1 contains Fe(NO ₃) ₃ , HNO ₃ in distilled water	40 mL	Glass bottle	Solution #B1	H314, H315, H319, H335
Solution #A2-1 contains 5.883 × 10 ⁻⁴ M Na ₂ S ₂ O ₃ , KNO ₃ , and starch indicator in distilled water	360 mL	Glass bottle	Solution #A2-1	H314 H272
Solution #B2 contains 0.1020 M Fe(NO ₃) ₃ and HNO ₃ in distilled water.	100 mL	Glass bottle	Solution #B2	H314, H272, H315, H319
Distilled water	1 L	Glass bottle	H2O (Practical Problem 1)	
Practical Problem 2				
Artemisinin 青蒿素	1.000 g	Small bottle	Artemisinin	
Sodium borohydride, NaBH ₄	0.53 g	Small bottle	NaBH ₄	H301-H311

CH ₃ OH	20 mL	Glass bottle	Methanol	H225, H301
<i>n</i> -Hexane	30 mL	Bottle	<i>n</i> -Hexane	H225
cerium staining reagent for TLC TLC 之銻著色劑	3-5 mL	Bottle	Ceri reagent	
CH ₃ COOH	1 mL	1.5 mL vial	Acetic Acid	H226, H314
Ethyl acetate	5 mL	Glass bottle	Ethyl acetate	
Bag of NaCl for salt bath	0.5 kg	Ice bath	NaCl bag	
CaCl ₂ in drying tube	5-10 g	Tube	CaCl ₂	H319
Practical Problem 3				
~ 30 wt% H ₂ SO ₄ , solution in water	40 mL	Bottle	~30 wt% H ₂ SO ₄	H314
1.00×10 ⁻² M KMnO ₄ , aqueous solution	50 mL	Bottle	~0.01 M KMnO ₄ ,	H272, H302,
2.00×10 ⁻³ M EDTA, aqueous solution	40 mL	Bottle	2.00×10 ⁻³ M EDTA	H319
<i>pH</i> = 9-10 Buffer aqueous solution, NH ₄ Cl + NH ₃	40 mL	Bottle	<i>pH</i> = 9-10 Buffer Solution	H302 , H319
~20 wt% NaOH, aqueous solution	20 mL	Plastic bottle	~20 wt% NaOH,	H314
~3 M H ₃ PO ₄ , solution in water	15 mL	Bottle	~3 M H ₃ PO ₄	H314
Indicator: ETOO, solid in KCl ETOO指示劑，含於 KCl之固體	ca. 0.5g	Plastic bottle	ETOO	H301

【玻璃器材及設備清單】

Problem	Item on every working place 每個實驗桌面上的項目	Quantity
Practical Problems 1-3	Hotplate stirrer	1
	Magnetic stirring bar (seek in Kit #1)	1
	Plastic wash bottle filled with distilled water (refill if necessary from the 1L glass bottle of distilled water provided)裝有蒸餾水的塑膠洗滌瓶(如果有需要可從 1L 玻璃瓶的蒸餾水補充)	1
	1-L glass beaker for inorganic waste liquid 1L 玻璃燒杯裝無機廢液	1
	250-mL conical flask for organic waste liquid 250 mL 錐形瓶裝有機廢液	1
	Pipette rack with: 架子上之吸量管：	1
	1-mL graduated pipette 刻度吸量管	1
	5-mL graduated pipette (One for Problem 1; another labeled 'MeOH' for Problem 2) 刻度吸量管(一支用於問題一，另一支標示 'MeOH' 用於問題 2)	2
	10-mL graduated pipette 刻度吸量管	1
	10-mL volumetric pipette 吸量管	1
	25-mL graduated pipette 刻度吸量管	1
	Pasteur pipette and bulb 乳頭滴管	2
	Glass spatula spoon 玻璃刮匙	2
	Cleaning brush 刷子	1
	Large glass stirring rod 玻璃棒	1
	Glass funnel 玻璃漏斗	1
Bag of paper towels 紙巾	1	
Goggles 護目鏡	1	
Digital thermometer 數字型溫度計	1	
Three-way pipette bulb with a little rubber adapter for bigger pipettes 安全吸球	1	

	Ceramic Büchner funnel with fitted rubber bung 陶瓷過濾漏斗	1
	Büchner flask 陶瓷漏斗用燒瓶	1
	Pair of rubber gloves 橡膠手套	1
	One cotton glove 棉手套	1
KIT # 1	Practical Problem 1 (KIT # 1)	
	Digital stop watch 馬錶	1
	Insulating plate for the hotplate stirrer labeled I.P.標示 I.P.的隔熱板	1
	100-mL glass beaker 玻璃燒杯	6
KIT # 2	Practical Problem 2 (KIT # 2)	
	5-mL graduated measuring cylinder 刻度量筒	1
	50-mL graduated measuring cylinder 刻度量筒	2
	100-mL two-neck round bottom flask with plastic stopper (in ice bath) 二頸圓底瓶含塑膠塞	1
	100-mL conical (Erlenmeyer) flask 錐形瓶	1
	Hair dryer 吹風機	1
	Petri dish with cover containing 1 TLC plate, 2 capillaries in paper holder 有蓋培養皿內含 TLC 片，及二隻毛細管(在紙夾內)	1
	Plastic pot for ice bath 塑膠盆	1
	Stand & clamp 鐵架及鐵夾	1
	TLC developing chamber with glass lid 有玻璃蓋之 TLC 展開槽	1
	Tweezers 鑷子	2
	Metal spatula 金屬刮勺	1
	Very small test tubes for TLC in container TLC 用非常小的試管(置於小杯子內)	2
	Zipper store bag (containing cotton wool, round filter paper, watch glass for Problem 2 labeled with WHITE student code)	1

	夾鏈袋(內含棉花、圓形濾紙、標示學生號碼白色標籤之錶玻璃，實驗二用)	
	Empty Petri dish with cover 空的有蓋培養皿	1
KIT # 3	Practical Problem 3 (KIT # 3)	
	50-mL glass beaker (for transferring EDTA and KMnO ₄ solutions to burettes) 燒杯(分別標示 EDTA 及 KMnO ₄ ，用於添加此二種溶液於滴定管)	2
	25-mL burette with BLUE graduation marks 藍色刻度之滴定管	1
	25-mL burette with BROWN graduation marks 棕色刻度之滴定管	1
	250 mL glass beaker 玻璃燒杯	2
	250 mL conical flask (Erlenmeyer flask) 錐形瓶	2
	100 mL volumetric flask with stopper 有蓋定量瓶	2
	10 mL glass graduated measuring cylinder 刻度量筒	1
	100 mL glass graduated measuring cylinder 刻度量筒	1
	Burette stand & clamp 滴定管夾及鐵架	1
	Reel of pH paper PH 試紙捲	1
	Zipper store bag (containing a large round filter paper for the glass funnel) 夾鏈袋(內含大圓形濾紙，用於玻璃漏斗)	1
Items on the tables for the common use: 共用器材		
Electronic balance with 0.1-mg resolution (6-8 students/each) 電子天平		

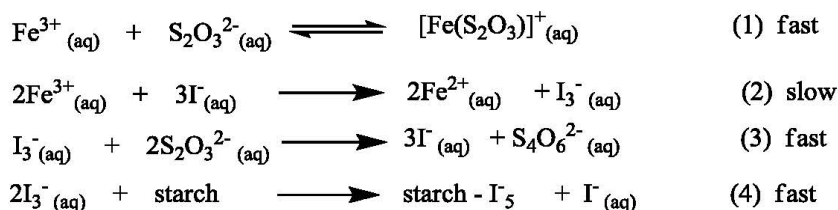
Replacement or extra chemicals 替換或額外索取之化學品	Lab assistant' s signature 助教簽名	Student' s signature 學生簽名	Penalty 扣分

**警告：你一定要依照實作一、接著實作二、然後實作三的順序操作實驗。
(這樣的設計是為了適當地控制磁攪拌器的溫度)**

Practical Problem 1 14% of the total	Code:		Question	1	2	3	4	5	6	Total
	Examiner		Mark	2	4	50	2	2	10	70
			Grade							

實作一、鐵(III)離子氧化碘離子－根據硫代硫酸根離子碘鐘反應之動力學研究。

碘鐘反應常作為化學教師之示範實驗，因其具有明顯之顏色變化。鐵(III)離子在弱酸性介質中氧化碘離子之反應可轉換成碘鐘反應。在硫代硫酸根離子及澱粉存在下，本碘鐘反應之化學變化可用下列反應式表示。



反應(1)為一發生在反應混合物之快速可逆平衡，可提供鐵(III)離子和硫代硫酸根離子之儲存處所。在反應(2)產生之碘是以三碘離子(I₃⁻)之形式存在，並立即被反應(3)中之硫代硫酸根離子所消耗。所以在硫代硫酸根離子的存在下，不會有碘的累積。當硫代硫酸根離子完全耗盡時，三碘離子才會開始累積，並可根據反應(4)及澱粉指示劑偵測之。

反應(2)之動力學可用初始速率法很容易的探討。你必須測量兩溶液開始混合至顏色突然改變所經過的時間。

在鐵(III)離子氧化碘離子之反應中(反應 2)，其反應速率可定義為：

$$v = -\frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} \quad (5)$$

其初始反應速率可用下式近似表示：

$$v_0 \approx -\frac{\Delta[\text{Fe}^{3+}]}{\Delta t} \quad (6)$$

上式中， $\Delta[\text{Fe}^{3+}]$ 為反應初期鐵(III)離子之濃度改變。若 Δt 為測量時間，則 $\Delta[\text{Fe}^{3+}]$ 為鐵(III)離子自開始混合起，至硫代硫酸根離子完全消耗止之濃度改變(假設反應速率與硫代硫酸根離子之濃度無關)。所以根據化學計量可得：

$$-\Delta[\text{Fe}^{3+}] = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 \quad (7)$$

因而可得：

$$v_0 \approx \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0}{\Delta t} \quad (8)$$

硫代硫酸根離子的初始濃度為定值，且其濃度遠小於鐵(III)離子和碘離子之濃度。上式可讓我們經由測量顏色突然發生改變所需的時間， Δt ，來決定初始反應速率。

反應速率對 $[\text{Fe}^{3+}]$ 為一級，而你將需要決定 $[\text{I}^-]$ 之反應級數。這意謂著初始反應速率可表示為：

$$v_0 = k[\text{Fe}^{3+}]_0[\text{I}^-]_0^y \quad (9)$$

上式中， k 為速率常數， y 為 $[\text{I}^-]$ 之反應級數。

我們假設反應速率與硫代硫酸根離子的濃度無關，且 Fe^{3+} 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 間之反應可忽略。你必須小心觀察碘鐘反應之顏色改變以決定 $[\text{I}^-]$ 之反應級數，以及碘鐘反應之速率常數。

【實驗裝置】

數字型計時器(馬錶)之使用說明：

1. 按壓[MODE]直至顯示 00 : 00 : 00
2. 開始計時：按壓[START/STOP]鈕
3. 停止計時：再按壓[START/STOP]鈕
4. 消除顯示：按壓[SPLIT/RESET]鈕

注意事項：

- 為了儘量減少溫度波動，只可使用置於實驗桌上之蒸餾水(洗滌瓶或 1L 玻璃瓶中)
- **必須關閉**加熱攪拌器之加熱功能(如圖 1 所示)，且確認加熱攪拌器是冷的，才可開始進行實驗。將隔熱板(標示為 I.P.)置於攪拌器上以增加隔熱效果。
- 當溶液#A 和#B 剛開始混合時，即開始用馬錶計時。當溶液突然變為深藍色時，即停止計時。
- 當溶液#A 和#B 剛開始混合時，即開始用馬錶計時。當溶液突然變為深藍色時，即停止計時。

【一般步驟】

溶液#A(含 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ，KI， KNO_3 和澱粉)先置於燒杯中並用磁攪拌子攪拌。攪拌速率設定為 8，如圖 1 所示。將溶液#B(含有 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 HNO_3 之水溶液)迅速加入#A 中，並用馬錶同時開始計時。當溶液顏色突然變為深藍色時，計錄所需時間。溶液溫度用數字型溫度計測量。



圖 1、碘鐘實驗動力學研究所用之設備。

1. 觀察顏色改變的練習實驗

- 此部份不需準確測量體積-只用燒杯之刻度估計即可。
- 將約 20 mL 溶液#A1(含有 KI， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和澱粉水溶液)倒入 100 mL 有刻度之燒杯(內含攪拌子)中，將燒杯置於攪拌器之隔熱板上。

- 將約 20 mL 溶液#B1(含有 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 HNO_3 之水溶液)倒入另一 100 mL 有刻度之燒杯中。
- 迅速將溶液#B1 倒入溶液#A1 中，並同時開始用馬錶計時，當混合溶液顏色改變時，停止計時。不須記錄時間。回答下列問題。

問題 1.1：寫出碘鐘反應之限量試劑的分子式(化學式)

--

問題 1.2：本實驗所觀察到的顏色變化是來自什麼離子或化合物？勾選適當空格。

Color 顏色	Compound 化合物
Purple 紫色	<input type="checkbox"/> Fe^{3+} <input type="checkbox"/> $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)]^+$ <input type="checkbox"/> Fe^{2+} <input type="checkbox"/> starch-I_5^- <input type="checkbox"/> I_3^-
Dark blue 深藍色	<input type="checkbox"/> Fe^{3+} <input type="checkbox"/> $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)]^+$ <input type="checkbox"/> Fe^{2+} <input type="checkbox"/> starch-I_5^- <input type="checkbox"/> I_3^-

2. 決定 $[\text{I}^-]$ 之反應級數(y)及速率常數(k)

在本節中，你必須決定下表所列之不同 KI 濃度的 Δt 值。每一個 KI 濃度視需要可重覆進行實驗。

提示：用 25 mL 刻度吸量管吸取溶液#A2-1，用 10 mL 刻度吸量管吸取 KI，5 mL 刻

度吸量管吸取溶液#B2，用其中一根滴定管裝水(每次實驗你都必須用洗滌瓶補充滴定管中的水量)。

- 將 55 mL#A2 溶液倒入 100 mL 燒杯(內含攪拌子)中，然後放在加熱攪拌器之隔熱板上。溶液#A2 內含溶液#A2-1，KI 和蒸餾水(見下表所列各成分之體積)
- 加 5 mL 溶液#B2 於另一 100 mL 燒杯中

將所準備之溶液#B2 迅速加入溶液#A2 中。用馬錶測定顏色改變所需的時間(Δt)，並記錄溶液的溫度。

問題 1.3：在下表中記錄每一個實驗的時間(Δt)。(你不需填滿所有實驗的三個欄位)。對於每一個 KI 濃度，記錄你所接受的反應時間($\Delta t_{accepted}$)和溫度($T_{accepted}$)。你的分數完全依據($\Delta t_{accepted}$)和溫度($T_{accepted}$)的數值來評分。

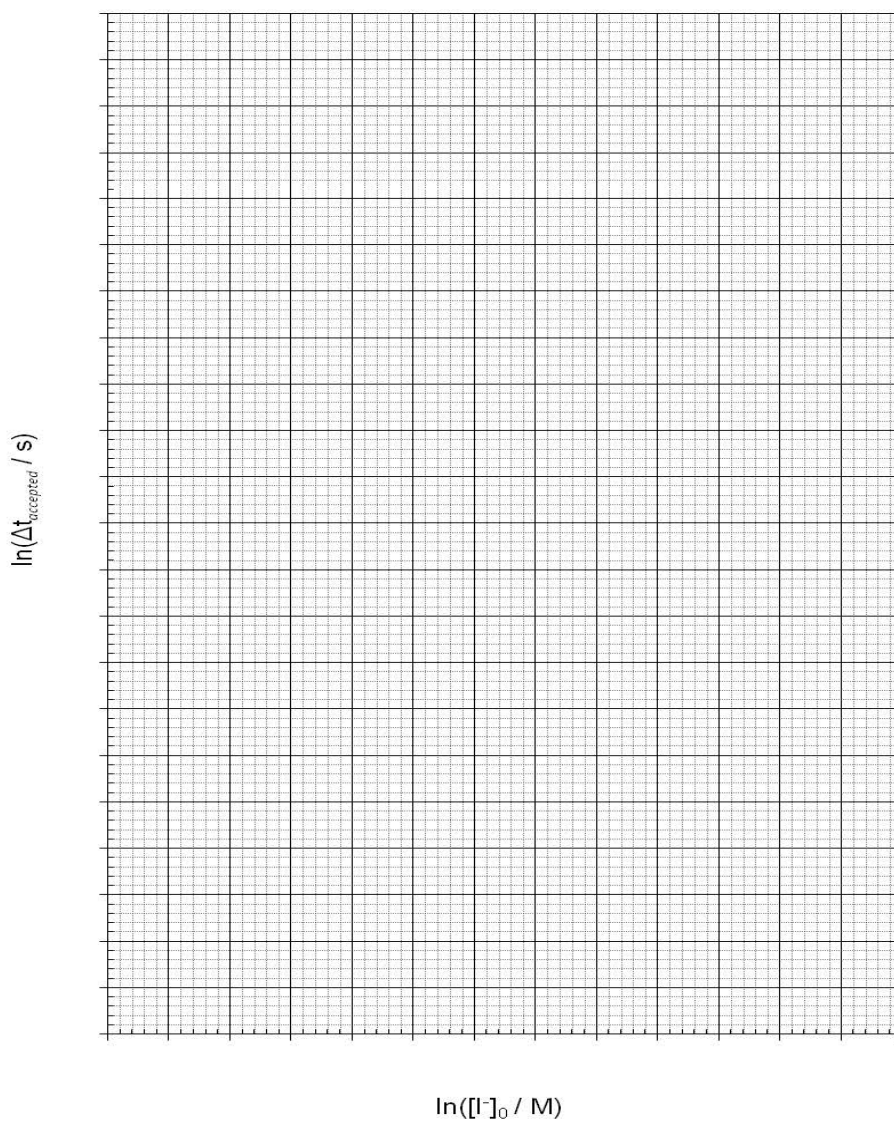
No	55mL of Solution #A2									$\Delta t_{accepted}$ (s)	$T_{accepted}$ (°C)
	#A2-1 (mL)	H ₂ O (mL)	0.100M KI (mL)	Run 1		Run 2		Run 3			
				Δt (s)	T (°C)	Δt (s)	T (°C)	Δt (s)	T (°C)		
1	20.4	31.6	3.0								
2	20.4	30.1	4.5								
3	20.4	28.6	6.0								
4	20.4	27.4	7.2								
5	20.4	25.6	9.0								

當你對問題 1 所需之數據感到滿意時，在進一步數據分析前，我們強烈建議你先開始進行實作二之實驗步驟，因該題有一個實驗需反應一小時。

問題 1.4：填寫下表並將結果畫於作圖紙上。

提示：確認你的數據在所提供之作圖紙上儘量畫到最大。

No.	1	2	3	4	5
$\ln([I^-]_0 / M)$	-5.3	-4.89	-4.61	-4.42	-4.20
$\Delta t_{\text{accepted}} (s)$					
$\ln(\Delta t_{\text{accepted}} / s)$					



$\ln([I^-]_0 / M)$

問題 1.5. : 在你所作的圖中畫出最佳直線，並據此決定 $[I^-]$ 之反應級數(y)。

$y = \dots\dots\dots$

問題 1.6. : 完成下表並計算每一 KI 濃度之 k 值。報告你所接受的速率常數(含適當的單位)。注意 $[Fe^{3+}]$ 為一級。

No.	$\Delta t_{accepted}$ (s)	[Fe ³⁺] ₀ (×10 ⁻³ M)	[I ⁻] ₀ (×10 ⁻³ M)	[S ₂ O ₃ ²⁻] ₀ (×10 ⁻³ M)	k
1			5.0		
2			7.5		
3			10.0		
4			12.0		
5			15.0		
$k_{accepted} = \dots\dots\dots$					

【實作試題待續】