

第二十八屆國際化學奧林匹亞競賽 一試題參考解答及評分標準 (I)

張一知* 陸大榮#
林金全+ 方泰山*
*國立臺灣師範大學化學系
+國立臺灣大學化學系
#國立中興大學化學系

第一部份：實作試題 (40%)

莫斯科 1996 星期二 七月十六日 上午10:00—下午3:00
須先讀完所有的內容(含試題及答案紙)之後，再開始做實驗

注意！

在實驗室裡你必須全時間戴安全眼鏡或你自己的眼鏡，並利用特別取液吸管法裝填溶液，初次取下眼鏡或用嘴直接吸取溶液，監考官將會給你嚴重警告。如果再次犯錯，將會扣你該實驗的總分5分，第三次犯錯將認定你已無法繼續做實驗，及那些不能遵守實驗室安全規則將再不能參加實驗競試，整個實作將以零分計算。

操作及作答指導：

- 將你的姓名及個人編號（即實驗桌上所示之號碼）寫在答案紙上的右上角。
- 監考員說"START"後才可開始。
- 問題1為分析化學，在3小時內需完成操作，寫數據、解問題。而問題2為有機化學，有2個小時。在監考員喊"STOP"後，馬上停止，並交回你的答案卷。遲交超過3分鐘本答案將以零分計算。兩問題間有休息。
- 答案需寫在指定的位置上，否則不予計分。絕對禁止在答案紙背面作答。若你需要額外的紙張書寫，可向監考員索取。
- 只能使用大會發的筆作答。
- 在分析化學的實驗，除了冷卻用水外，其餘分析用水，需使用去離子水。
- 注意“有效數字”必需正確。否則依規定扣分。

問題1：利用碘滴定法測定一樣品中銅離子及鐵離子(Cu^{2+} 及 Fe^{3+})之濃度

試劑

- $K_2Cr_2O_7$ ， 0.05000/6 M (相當於0.008333 M，也就是0.05000 N)
- KI， 20% (重量百分比) (在架子上)
- HCl， 1 M • H_2SO_4 ， 1 M
- $Na_4P_2O_7$ ， 5% (重量百分比) (在架子上)
- 澱粉指示劑 1% (重量百分比)
- $Na_2S_2O_3$ ， (需要先標定此溶液濃度) (在架子上)
- 待測樣品，已在100mL的量瓶中

器材

滴定管	25mL×1	吸管	10mL×2	量瓶	100mL×1
錐形瓶	250mL×2	錶玻璃	1個	量筒	10mL×2
					25mL×2
					100mL×1

安全吸球 1個 洗瓶 1個 (裝蒸餾水用)

實驗步驟：

1. 標定 $Na_2S_2O_3$ 溶液之濃度

- (1)在錐形瓶中加入下列兩項藥品：
(a)1M的 H_2SO_4 溶液，10mL
(b)20%的KI溶液，2mL

(此時溶液應仍為無色)

(2)加入 $K_2Cr_2O_7$ 溶液10.00mL

(3)將錐形瓶蓋上錶玻璃並放在暗處3-5分鐘

(4)在錐形瓶再加入100mL的水

(5)立刻用 $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定，直到顏色呈淡黃色時，再加入10滴澱粉指示劑，繼續滴定直到藍色完全消失為止。

(6)重覆上面滴定步驟(1)到(5)，最好再兩次。

在答案紙上寫下滴定結果，以及下列事項：

1. 寫出標定 $Na_2S_2O_3$ 溶液的反應方程式 (需平衡)。
2. 計算 $Na_2S_2O_3$ 溶液的濃度，並寫出所有的計算過程。

2. 測量 Cu^{2+} 離子的含量

(1)待測樣品在100mL的量瓶中，先加水稀釋到量瓶的刻度上，並使溶液混和均勻。

第二十八屆國際化學奧林匹亞競賽—試題參考解答及評分標準 (I)

(2)取出10.00mL上述溶液，放入錐形瓶中。

(3)在錐形瓶中加入下列三項藥品：(a)5%的 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ，20mL

(b)1M的HCl溶液，7mL

(c)20%的KI溶液，10mL

(在加入 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 時，也許會有沈澱發生)

(4)將錐形瓶蓋上錶玻璃並放在暗處3-5分鐘。

(5)立刻用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定，直到懸浮液呈淡黃色時，再加入10滴澱粉指示劑，繼續滴定直到懸浮液變成白色溶液為止。

(6)重覆上面滴定步驟(2)到(5)最好再兩次。

在答案紙上寫下滴定結果，以及下列事項：

3.寫出此部份實驗步驟中能夠只滴定出 Cu^{2+} 濃度有關的反應方程式(需平衡)。

4.計算原始樣品溶液中含銅的總重量，並寫出所有的計算過程。

3.測量 Cu^{2+} 及 Fe^{3+} 離子的總含量

(1)取樣品溶液(步驟2.(1)中，已稀釋過的)10.00mL，放入錐形瓶中。

(2)在錐形瓶中只要加入下列兩項藥品：(a)1M的HCl溶液，2mL

(b)20%的KI溶液，10mL

(3)將錐形瓶蓋上錶玻璃並放在暗處3-5分鐘。

(4)立刻用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定，直到懸浮液呈淡黃色時，再加入10滴澱粉指示劑，繼續滴定直到懸浮液變成白色溶液為止。

(5)重覆上面滴定步驟(1)到(4)最好再兩次。

在答案紙上寫下滴定結果，以及下列事項：

5.寫出所有和測量 Fe^{3+} 濃度有關的反應方程式(需平衡)。

6.計算原始樣品溶液中含鐵的總重量，並寫出所有的計算過程。

問題2：未知藥物樣品中定性測定“對-氫氧基乙醯苯胺”

簡介：

三種被廣泛使用之有機止痛劑：阿斯匹靈(鄰-乙醯氧基苯甲酸，*ortho*-acetoxybenzoic acid)，菲納西汀(對-乙氧基乙醯苯胺，*para*-ethoxyacetanilide)，以及對-氫氧基乙醯苯胺(paracetamol，*para*-hydroxyacetanilide)。對-氫氧基乙醯苯胺目前是最受歡迎並被作為許多著名藥物(如panadol, solpadeine, coldrex, calpol, efferalgan等)之重要成份，因為它是一個有效又安全的藥。

你將會拿到一瓶可能裝有對-氫氧基乙醯苯胺的未知藥物樣品。你的任務是用實驗證明此未知樣品是否真的含有對-氫氧基乙醯苯胺。你必須先合成對-氫氧基乙醯苯胺的標準樣品，然後用薄層色層分析來證明未知藥物樣品中是否含有對-氫氧基乙醯苯胺。

藥品

- 在稱量瓶中有3.10g 對-胺基酚(*para*-aminophenol)
- 在錐形瓶中有4.00mL 醋酸酐(acetic anhydride)
- 乙醇(ethanol)
- 沖提液(eluent, 庚烷:乙酸乙酯:乙醇=41:47:12, 體積比)
- 在試管中之未知藥物樣品(1%乙醇溶液)
- 水(所有用到的水均使用自來水)

玻璃器材及其他裝置:

- 50mL 圓底燒瓶 · 迴流管 · 加熱板
- 稱量瓶(weighing beaker) · 50或100mL 燒杯 · 抽氣過濾瓶
- 玻璃濾片漏斗(frit filter)及橡皮塞 · 色層分析展開用大燒杯
- 色層分析用TLC片 · 取TLC片之鑷子 · 試管 · 漏斗
- 玻璃毛細管(兩名學生共用同一瓶中之毛細管)
- 平底玻璃棒
- 2支不銹鋼刮勺
- 固定反應瓶之架子及夾子
- 橡皮管
- 裝了冰塊之容器(可能需數位學生共用)
- 看TLC片之UV燈箱子(放在另一張桌上, 同一間實驗室之所有學生共用)
- 電子天平(由監考老師操作)

實驗步驟

製備對-氫氧基乙醯苯胺(*para*-hydroxyacetanilide):

使用兩個夾子將一個50mL 圓底燒瓶及裝在反應瓶上之迴流管分別固定在反應架上, 並使反應瓶底部與其下面之加熱板保持1-1.5公分的距離。移開加熱板。在沒有加完反應試劑並重新將反應裝置裝回去前不可以打開加熱板。暫時先將迴流管拿掉, 利用漏斗將3.10g的對-胺基酚加入反應瓶中(假如有必要, 可使用玻璃棒將藥品推過漏斗)。

接著用同一漏斗加入10mL的水。再將迴流管裝回反應瓶上，將4mL的醋酸酐小心地由迴流管上加入到反應瓶中(注意：醋酸酐有強烈刺鼻味。如果不小心濺出，立刻用水洗手並請監考老師清洗)。將夾子鬆開少許，小心輕輕搖晃反應瓶2-3次，使反應物均勻混合。請注意由於反應放熱，反應瓶及反應物會變得很燙。此時再放回並打開加熱板以加熱反應(注意：許多實驗室使用沒有溫度控制及開關之加熱板。只要將插頭插上，這些加熱板就開始加熱。如果你對使用加熱板有疑問，可向監考老師請教)。從你打開加熱板開始算起，用加熱板加熱反應15分鐘。接著關掉加熱板(將插頭由插座拔起)，並將加熱板移開(注意：加熱板仍然非常燙，只可觸摸它的塑膠外殼，並將它放在一個你不會碰到的地方)，再將反應瓶浸入冷水浴中使反應冷卻。因你所用之反應瓶耐熱又耐冷，你可在拿掉加熱板後，直接將反應瓶浸入冷水浴中。大約5分鐘後，取下迴流管，並將反應物倒入一個空的100mL燒杯中。將此燒杯放入一個裝有冰塊及水的鐵盤中。小心地用刮勺去刮燒杯壁，使白色晶體的粗產物沈澱出來。

首先裝設一套抽氣過濾裝置：將玻璃濾片漏斗插入橡皮塞中並放在抽氣瓶上。將水抽氣幫浦的抽氣管接到過濾瓶上，並打開自來水抽氣(每次請將自來水開到最大以確保水抽氣幫浦能穩定地抽氣。當你不用時請將水抽氣幫浦關掉。注意：當你的裝置在真空狀態下，千萬不可以關掉自來水。永遠先將抽氣管由抽氣瓶上拔下來後才可以關水)。利用刮勺盡量將所有的沈澱物移轉到玻璃濾片漏斗上。用少量的冰水洗幾次(因為產物在水中有相當的溶解度，為避免因水洗而使產物溶解到水中的量多於因未完全移轉而殘留在反應瓶中的量，水量越少越好)將殘留在反應瓶中的產物洗到玻璃濾片漏斗中。在漏斗中的產物以下列方式用2-3mL的冰水洗2-3次：

- (a) 使過濾瓶回到大氣壓；
- (b) 加少量冰水並以刮勺小心地將其與沈澱物混合均勻；
- (c) 重新接上水抽氣幫浦；
- (d) 用玻璃棒擠壓沈澱物，以盡量將水擠出。

最後一次洗完後，繼續抽氣10分鐘。

取出少數幾顆晶體作為色層分析用(見下面實驗)。將其他過濾出來之沈澱物移到玻璃皿中的濾紙上，並且盡可能將沈澱物在濾紙上塗抹成薄層，使它能在實驗架(shelf)上晾乾，並避免沈澱物濺出濾紙外，為了使產物快速乾燥，塗抹的產物層愈薄愈好，並應將大塊的產物壓成小塊，同時每隔3-5分鐘要重新翻動一次，使得濕的產物能暴露到空氣中。如此重複翻動多次，大約30分鐘後，產物中水份含量會少於5%。如此之濕度在

評量實驗結果時已不重要，不影響成績。

色層分析實驗：

(如果你因故沒有得到對-氫氧基乙醯苯胺，你可向監考老師要一份作為色層分析比對用的樣品)

將你上面得到仍然還是潮濕的產物晶體放入一試管中，並加入1-2mL的乙醇將其溶解。給你之1%的未知樣品已溶解在乙醇中。

這些溶液按下列方式在TLC中使用(注意：如果你失敗了，可以要求另一片TLC片重做；只有在你認為第一片的結果有問題時才做第二遍；但是做第二遍TLC不會被扣分)：

取一片TLC片，用鉛筆劃上起始線及點樣品的位置。

以毛細管將每一個溶液分別點在同一片TLC上。(注意：毛細管的碎片對你的眼睛及皮膚有害，千萬不要將毛細管丟在桌上不管，應立刻將用過的毛細管丟入指定的容器中)，等1~2分鐘，讓樣品點吹乾。將此TLC片放入裝有沖提液(庚烷：乙酸乙酯：乙醇)的燒杯中並讓它展開。用鑷子將TLC片放進或自燒杯中取出。

等到展開完畢，將TLC片取出，並在沖提液的前方劃上線，並將它放在排氣櫃中5分鐘使之乾燥。

用一個特製的箱子中的UV燈來看你的TLC片(注意：你必需在監考老師在場下操作，因為UV光對皮膚有害，你應越快越好，最好不要超過1~2分鐘。你可套上橡皮手套以保護你的手)。將黑點以鉛筆圈起來(假如有黑點的話)。

樣品的稱量

做完薄層色層分析後，你的產物應該已完全乾燥，可以稱重。向監考老師要一個已稱重的空稱量瓶(weighing beaker)然後將已乾燥的產物置入，再請監考老師稱重。以上所稱的重量，都請監考老師填入你的答案卷所指定的位置，然後計算產物的重量並填答之。

試在實驗報告及答案卷上適當位置作答下列五個問題：

1. 畫出上述三個主要止痛藥的結構式。
2. 寫出製備“對-氫氧基乙醯苯胺”的反應方程式。再計算此反應所需兩種起始物所需的計畫(stoichiometric amount)。請問所使用之醋酸酐超過計量多少？已知醋酸酐的密度為1.08g/mL。
3. 計算你所得到的產物重量及其產率。

4. 計算你的產物和未知藥物樣品的滯留高度及滯留因子(Rf)值。
 5. 請問你的未知藥物樣品是否含有"對-氫氧基乙醯苯胺" ?

解答及評分標準

問題1 :

1.

方 程 式	分 數	註
$\text{Cr}_2\text{O}_6^{2-} + 6\text{I}^- + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{I}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$	[5]	i
$\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	[5]	ii

3.

方 程 式	分 數	註
$2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- = 2\text{CuI} + \text{I}_2$	[5]	i
$4\text{Fe}^{3+} + 3\text{P}_2\text{O}_7^{4-} = \text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \downarrow$	[5]	i, iv
$\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$		i, ii

5.

方 程 式	分 數	註
$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- = 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$	[5]	i
$2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- = 2\text{CuI} + \text{I}_2$		
$\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$		i, ii

2,4 and 6 (亦請見註 v)

根據相對誤差與有效數字表示法評定分數，最高可得25分。給分標準如下：

- $|\delta| \leq 2\%$ [25]
- $2\% < |\delta| \leq 4\%$ [20]
- $4\% < |\delta| \leq 5\%$ [15]
- $5\% < |\delta| \leq 6\%$ [10]
- $6\% < |\delta| \leq 8\%$ [7]
- $8\% < |\delta| \leq 10\%$ [5]
- $|\delta| > 10\%$ [0]

有效數字必須三或四位。不然，則依據下列標準給分

- N = 1 或 2 重新計算到四位有效數字，在視相對誤差給分，但須扣[5-N]分。
- N > 4 依相對誤差給分，但須扣[N-4]分。

計算錯誤須扣2分，而給分標準則依下列方式計定：

⇒ 計算式是否正確？

⇒計算是否正確？

⇒結果是否正確？

⇒有效數字是否正確？

本題最多為100分

註：

i 反應式可寫成離子或分子形式。若反應物、生成物與係數皆正確則給分。若任一物質寫錯，則為0分。若只係數錯，給一半分數。

ii 此式只要出現一項正確即可給分。

iii 或寫成 Cu_2I_2 。

iv 只要方程式含 Fe^{3+} 與 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 二者，即可給分。無論產物是可溶或不可溶，

例如 FeP_2O_7 ， $\text{Fe}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)^+$ ， $\text{Fe}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)^-$ ， $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ 等。

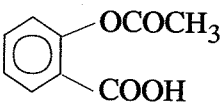
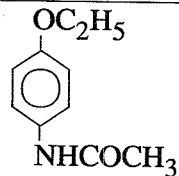
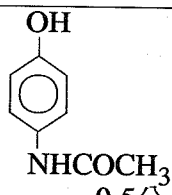
v 若 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 濃度計算錯誤，則須使用學生原來的數據重新計算，並根據重新算得之結果來評定學生的成績。

問題2：

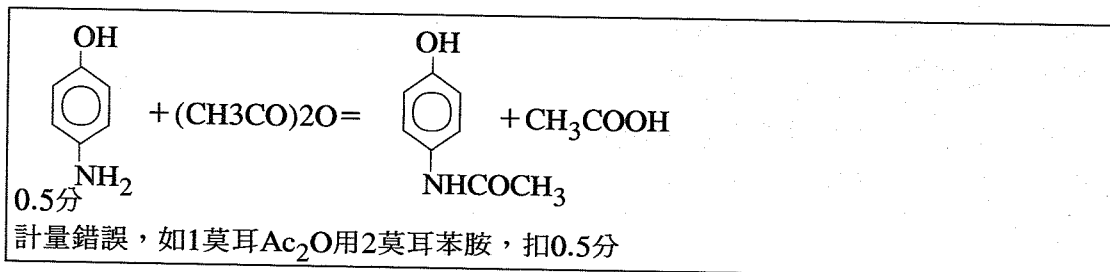
一般扣分注意事項：對不正確的數字計算扣0.5分，只有相當明顯的錯誤，如在計算或產率（若以百分比則無小數點）超過二位有效數字。

本題總分為19分

1. 共1.5分

阿司匹靈	菲納西汀	對一氫氧基乙醯苯胺
 <p>0.5分</p>	 <p>0.5分</p>	 <p>0.5分</p>

2. 共1.5分



第二十八屆國際化學奧林匹亞競賽—試題參考解答及評分標準 (I)

共1分，每錯一個空格扣0.5分

	計量	過 程			excess, %
	mol	mol	g	ml	
對-胺基酚	1	$2.84 \cdot 10^{-2}$	3.10		
醋酸酐	1	$4.23 \cdot 10^{-2}$	4.32	4.00	49% 0.5分

3. 共10分

低產率的扣分如下

- > 70% - 不扣分
- 50 - 70% 扣1分
- 30 - 50% 扣3分
- 10 - 30% 扣5分
- 1 - 10% 扣8分

不會做產率計算

理論產量	4.3 g	
實驗產量	• g	• % 扣3分

4. 色層分析共5分

※不合理的低 < 0.2 or > 0.8 ; 或高滯留因子, 其差值不論是產物或未知藥物藥品超過

0.2 扣3分

※不會計算滯留因子扣2分

※作二片色層分析嚴重錯誤, 如起始點, 點的過低以致為溶劑沖掉, 都扣5分

沖提液	滯留高度, mm	滯留因子
產 物	—— ※	—— ※
未知藥物	—— ※	—— ※

5. 共1分

只有一個空格是對的, 只有其中一個打勾

是, 樣品可能有 對-氫氧乙醯苯胺

否, 樣品不含有 對-氫氧乙醯苯胺