

2004 第 36 屆國際化學奧林匹亞競賽試題

(二) 實作部分

戴嘉南* 蔡文亮**

楊慶成** 邱鴻麟** 張一知*** 蘇政宏****

*國立高雄師範大學

**國立高雄師範大學 化學系

***國立台灣師範大學 化學系

****高雄市立高雄女中

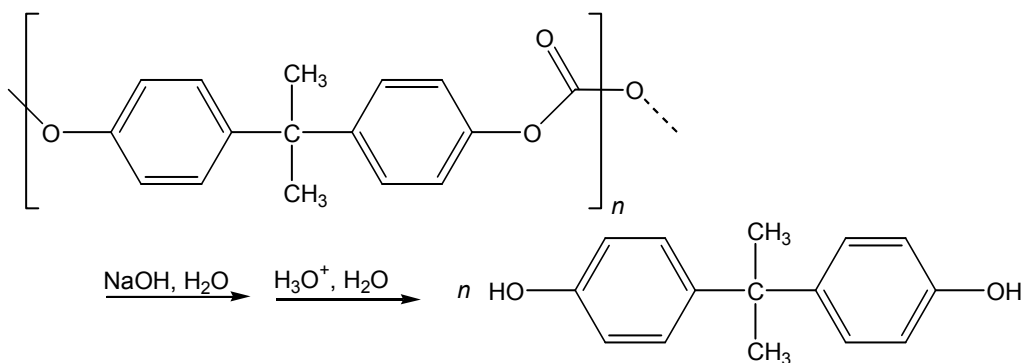
- 安全規則； 遵循如準備題所描述的安全規則，特別是在實驗室時，全程戴安全眼鏡。
 - 違反安全規則； 一次警告，再犯出局。
 - 題目冊； 兩各題目共 12 頁。由第一題做起。當告知才可以開始第二題。
 - 時間； 5 小時，結束前 30 分鐘會警告。
 - 答案紙； 3 頁
 - 你的姓名和學生編號； 在答案紙每一頁均須填寫。
 - 作答； 只能在答案紙的相關方格中作答，其他地方將不給分。適當的計算必須列出。
 - 只能用提供的筆和計算機；
 - 結果； 在有數值答案的有效數字位數必須和實驗計算誤差一致。即使你的實驗技巧無缺點，此類錯誤將會被扣分。
 - 滴定管； 儘可能精確讀出。
 - 更多的化學藥品； 如需更多的 $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、超導體溶液、超導體固體、聚碳酸酯、雙酚 A，可以告知指導員。對於這些化學藥品，每要一類扣 5 分。
 - 問題； 對安全性，器材，化學藥品等有疑問可向指導員詢問。
 - 化學廢棄物； 只能置於指定的容器。
 - 官方英語版； 只有要求才會提供，可向指導員提出。
 - 終止信號之後； 將答案紙放入信封(不須彌封)，將其送至指定的指導員室，保留你的題目冊、筆和計算機。
- 當終止信號之後，你必須馬上停止你的工作。延遲 5 分鐘將導致此工作為 0 分。

1. 2,2-雙(對-苯氧基醋酸)丙烷(雙酚 A 二(羧基甲基)醚)的二階段有機合成。(100 分)

說明：

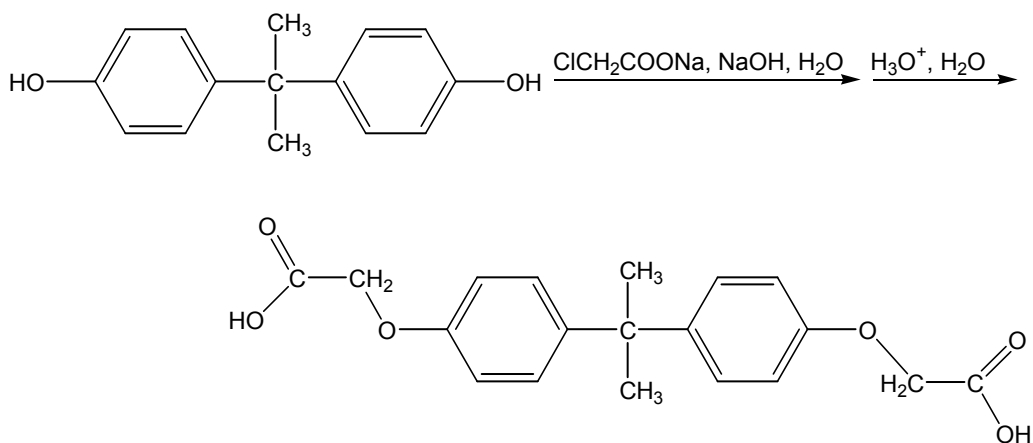
第一階段是經由鹼性水解一聚碳酸酯(polycarbonate)，而得到雙酚 A(bisphenol A)鈉鹽的中間物。在加入一種酸後，這一鹽類會變成 2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷(雙酚 A)。

反應式：



第二階段則是雙酚 A 跟氯化醋酸鈉鹽(sodium chloroacetate)反應，形成酚的醚化物，即雙酚 A 二(羧基甲基)醚。

反應式：



- 每一階段都必須分離出產物來。
(乾燥和稱重由大會專人負責)
- 必須將第二階段的產物裝填成三支熔點量測管。
(大會專人負責裝填第一階段產物的熔點量測管)
(熔點的測定由大會專人負責)

- 當大會專人收到分配給你，貼有階段一的燒杯 A(beaker A)時，將會給你 2.00 克的雙酚 A，作為第二階段的起始物。
- 在答案紙 P1 回答其他的問題。
- 不要把瓷墊片從磁攪拌器移走。

步驟：

步驟 1 經由鹼性水解聚碳酸酯製備雙酚 A

製備：

- 將 2.54 克的聚碳酸酯(編號 1, No.1) 4.0 克的氫氧化鈉(編號 5)和 3 毫升的去離子水放入瓶口為磨砂口的 100 毫升錐形瓶中。
- 將瓶口蓋上塑膠蓋，輕輕搖動避免溶液沾到磨砂口。為了排氣，有時要打開塑膠蓋，當部分氫氧化鈉溶解時，將會出現高熱。
- 四分鐘後，拿掉塑膠蓋，放入磁攪拌子，並將錐形瓶放在加熱板上。在瓶口上方架一冷凝管，以 Teflon 接合片作為錐形瓶和冷凝管的連接，固定好冷凝管。
- 最後，一面攪拌一面經由冷凝管加入 20 毫升的乙醇。
- 加熱迴流 60 分鐘。剛開始時，將加熱板的加熱鈕轉到最大，當溶液開始沸騰時，慢慢降溫，但混合物仍要保持沸騰。
- 在加熱時，會有一無色沉澱物產生。

在等候期間，強烈建議你開始進行分析化學實驗

分離：

- 在一小時後，停止加熱，讓溶液冷至室溫。移開冷凝管，加入 25 毫升的去離子水，將反應的混合物放進 400 毫升燒杯中，以 25 毫升的去離子水清洗錐形瓶。
- 最後，以去離子水加滿到 150 毫升。
- 假如反應的混合物是不透明的話，將它經由玻璃纖維濾進一錐形瓶中。
- 一面用玻璃棒攪拌，一面慢慢加入 15 毫升的鹽酸(編號 3)。有一油狀物或是一結晶物會形成。
- 為了加速結晶的形成，可以向大會指導員索取少許雙酚 A(編號 27)的結晶種子。
- 以玻璃棒充份攪拌。為了讓結晶完全，要不時地攪拌，直到懸浮的水溶液幾乎透明為止。
- 以抽氣過濾，收集粗產物。以 10 毫升的去離子水清洗二次，將他全部移進已歸零並標示為燒杯 A(beaker A)的燒杯內。●要乾燥和稱重時，將你的燒杯 A 送到指導員室。
- 之後，你將會拿到 2.00 克的雙酚 A(編號 28)，這是你的第二階段起始物。
- 送去產物及收到起始物時你都必須簽名。

第二階段 雙酚 A 跟氯化醋酸形成 2,2-雙(對苯氧基醋酸)丙烷的反應

製備：

- 將你完成第一階段時所拿到的雙酚 A(編號 28)全部放進有磨砂口的錐形瓶內。
- 加入 10 毫升的氫氧化鈉水溶液(編號 6)，1 毫升的去離子水和一磁攪拌子，
- 將錐形瓶放上加熱板，在瓶口上方架一冷凝管，以 Teflon 接合片作為錐形瓶和冷凝管的連接，固定好冷凝管。
- 一面攪拌一面加熱直到溶液澄清。
- 移開加熱板和冷凝管，加入 5.0 克的氯化醋酸鈉鹽(編號 4)。
- 再次連接反應瓶和冷凝管後，在強烈攪拌下加熱迴流 30 分鐘。
- 開始加熱時溶液會變清，有時候會有一無色固體沉澱。假如在加熱的過程當中，所有反應的混合物都變成固體時，就必須停止加熱。
- 之後，從冷凝管小心加入 50 毫升的乙醇(不要忘記會突沸)，攪拌混合物並加熱迴流五分鐘，一無色固體沉澱下來或結晶已完全了。

分離：

- 冷卻 5 分鐘後，以 50 毫升的乙醇(編號 2)將反應的混合物完全移置一燒杯內，反應的混合物必須劇烈攪拌。
- 拿掉磁攪拌子，並將反應的混合物經由抽氣過濾，過濾液析出的固體要丟棄，以 10 毫升的乙醇清洗燒杯，沉澱物以 10 毫升的乙醇清洗二次。
(過濾液要棄放在有機溶劑廢液中)
- 將沉澱物全部移到燒杯內，放入磁攪拌子，以 150 毫升去離子水將沉澱物溶掉。混合物要劇烈攪拌，大塊的固體要以刮杓壓碎。
- 假使溶液不是透明的話，則必須要用摺疊的濾紙過濾到一錐形瓶內。
- 在慢慢加入 5 毫升的鹽酸到攪拌的反應混合物後，會有一白色沉澱物產生。
- 經由抽氣過濾收集粗產物，以 10 毫升的去離子水清洗二次，將它全部移到已歸零並標示為 B 燒杯的燒杯內。
- 以細刮杓取出一點產物樣品，將它壓碎在一瓷片上並乾燥之。將均勻又乾燥的樣品裝填到三支熔點量測管內，為了能達到緊密且 5 毫米高的裝填，要使用 75 公分長的玻璃管和量測板。
- 將三支熔點量測管放入試管 B 中，該試管 B 貼有你的學生編號(code)，將該試管以及燒杯 B 內的產物一起交給指導員，再遞交時你必須簽名。

2. 一個超導體的定性和定量分析(113 分)

前言：

銅酸鐳(La_2CuO_4)的超導體其通式為 $\text{La}_x\text{M}_{(2-x)}\text{CuO}_4$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)

本題包含兩部份：

一定性測定鹼土金屬

一定量測定鐳和銅

讀取滴定管刻度盡可能精確 結果寫在答案紙上

回答在答案紙上額外題目並且以適當的精確將結果寫出來

實驗中定性和性量分析，可隨意何者先做

步驟：

2.1 定性測定鹼土金屬(如果被指定的通風櫥有人使用，先做 2.2 的滴定)

在此實驗，你必須使用固體的超導體($\text{La}_x\text{M}_{(2-x)}\text{CuO}_4$ ；編號 14)。

開始時鐳必須以不溶體分離。

所有步驟必須在通風櫥內進行！

在燒杯中加入所有樣品，以約 5mL 過氯酸(編號 22)加熱使混合物完全溶解。之後，加入 5mL 去離子水。

溶液冷卻至微溫。

加入 5mL 去離子水，再加入氨水(編號 17)，直至反應混合物呈鹼性。鐳形成氫氧化物沉澱，同形成深藍色的四氨錯合物。沉澱物濾出並以少量去離子水洗滌。

濾液加入過量的碳酸銨溶液(編號 18)，並煮沸數分鐘。鹼土金屬以碳酸鹽化合物沉澱。將沉澱物濾出，並以少量去離子水洗滌數次。

之後，將沉澱物溶於醋酸(編號 16)。加過量的醋酸鈉(編號 8)及過量的重鉻酸鉀溶液(編號 23)。

如果有鉍，黃色的 BaCrO_4 沉澱析出。煮沸混合物一分鐘後，將鉻酸鉍濾出，以去離子水洗滌沉澱物。

(如果沒有鉻酸鉍沉澱，亦須要以有鉻酸鉍沉澱的步驟進行。)

澄清的溶液加入氨水(編號 17)至其成鹼性。加過量的碳酸銨溶液(編號 18)，煮沸混合物數分鐘。如果有鋇和(或)鈣，出現白色碳酸鹽化合物沉澱。

濾出沉澱物並以去離子水洗滌數次。

然後將其溶於 2mL 去離子水及數滴鹽酸(編號 3)。將溶液分於兩支試管中：

- 一支試管中加入飽和硫酸鈣溶液(編號 21)。如果有鋇，少量白色硫酸鋇沉澱析出。為加速沉澱，以玻棒摩擦試管內壁數分鐘。
 - 第二支試管加入硫酸銨(編號 20)。如果有鋇和(或)鈣，會有白色硫酸鹽化合物沉澱析出。沉澱物濾出以很少量去離子水洗滌沉澱物。
- 濾液加入 1mL 的草酸銨溶液(編號 19)。如果有鈣，數分鐘後會出現白色草酸鈣沉澱。

超導體母液(parent solution)的準備

在 250mL 量瓶中裝有超導體溶液($\text{La}_x\text{M}_{(2-x)}\text{CuO}_4$)的過氯酸溶液；編號 13)

加去離子水至 250mL，以下稱此溶液為“母液”。

2.2 定量測定鐳和銅的總含量

將 25mL 的母液轉移至錐形瓶。

溶液加約 5~6 匙(spatula)醋酸鈉(CH_3COONa ；編號 8)和小匙(micro spatula)的 xylene orange(編號 15)，加去離子水至約 75m。

在滴定前，pH 值必須約為 pH 6，如果不是，多加一些醋酸鈉。

以 $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 溶液(編號 7)滴定此溶液。使顏色由淡紫色滴定至深的淡綠色。(滴定過程中顏色變化數次)

如果可能，重複數次。

2.3 定量測定銅含量

轉移 25.00mL 母液(編號 13)至 100mL 量瓶，且加入去離子水至 100mL。

對每一次的滴定，轉移 25.00mL 以上的配置溶液至錐形瓶，加入氫氧化鈉溶液(編號 6)，至溶液呈鹼性。此步驟使藍色沉澱形成。加入硫酸(編號 12)至藍色沉澱溶解。溶液必須為酸性(pH1~2)，此時會出現少量的白色沉澱。

加入 10mL 碘化鈉(編號 9)，搖動錐形瓶 1 分鐘。以硫代硫酸鈉溶液(編號 10)滴定溶液。在滴定終點之前，加入澱粉溶液(編號 11)為指示劑。滴定終點的判定是溶液保持無色至少 60 秒。

如果可能，重複數次。