

# 第二十八屆國際化學奧林匹亞競賽

## 實作測驗

莫斯科 1996

問題 1 .

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

試劑

\*  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 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

\*  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1 M

\*  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , 5% (重量百分比) (在架子上)

\* 澱粉指示劑 1 % (重量百分比)

\*  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , (需要先標定此溶液濃度) (在架子上)

\* 待測樣品, 已在 100 mL 的量瓶中

器材

滴定管 25 mL  $\times$  1

吸管 10 mL  $\times$  2

量瓶 100 mL  $\times$  1

錐形瓶 250 mL  $\times$  2

表玻璃 1 個

量筒 10 mL  $\times$  2

25 mL  $\times$  2

100 mL × 1

安全吸球 1 個

洗瓶 1 個 (裝蒸餾水用)

實驗步驟：

### 1. 標定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液之濃度

(1) 在錐形瓶中加入下列兩項藥品：(a) 1 M 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液，10 mL

(b) 20% 的 KI 溶液，2 mL

(此時溶液應仍為無色)

(2) 加入  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液 10.00 mL

(3) 將錐形瓶蓋上表玻璃並放在暗處 3-5 分鐘。

(4) 在錐形瓶再加入 100 mL 的水

(5) 立刻用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  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  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液的反應方程式 (需平衡)。

2. 計算  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液的濃度，並寫出所有的計算過程。

### 2. 測量 $\text{Cu}^{2+}$ 離子的含量

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

(2) 取出 10.00 mL 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  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ，20 mL

(b) 1 M 的 HCl 溶液，7 mL

(c) 20% 的 KI 溶液，10 mL

(在加入  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  時，也許會有沉澱產生)

- (4) 將錐形瓶蓋上表玻璃並放在暗處 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  $\text{Cu}^{2+}$  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 $\text{Cu}^{2+}$ 及 $\text{Fe}^{3+}$ 離子的總含量

- (1) 取樣品溶液 (步驟 2.(1) 中，已稀釋過的) 10.00 mL，放入錐形瓶中。
- (2) 在錐形瓶中只要加入下列兩項藥品：
  - (a) 1 M 的 HCl 溶液，2 mL
  - (b) 20% 的 KI 溶液，10 mL
- (3) 將錐形瓶蓋上表玻璃並放在暗處 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  $\text{Fe}^{3+}$  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。

# 實驗報告及答案卷

1.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液的濃度標定

寫出  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  濃度標定過程中涉及之兩個方程式

--

2. 標定過程中，耗去之  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液體積

體積( $V_1$ ), mL	體積( $V_2$ ), mL	體積( $V_3$ ), mL	體積之平均值( $V_{\text{mean}}$ ), mL
計算：			
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 溶液之莫耳濃度(M)			

3. 寫出滴定  $\text{Cu}^{2+}$  離子過程中所涉及之三個方程式

--

--

4. 滴定  $\text{Cu}^{2+}$  過程中，耗去之  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液體積

體積( $V_1$ ), mL	體積( $V_2$ ), mL	體積( $V_3$ ), mL	體積之平均值( $V_{\text{mean}}$ ), mL
計算：			
原始樣品溶液中含銅的總重量, g			

5. 寫出滴定  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  離子過程中所涉及之三個方程式

--

6. 滴定  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的過程中，耗去之  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液體積

體積( $V_1$ ), mL	體積( $V_2$ ), mL	體積( $V_3$ ), mL	體積之平均值( $V_{\text{mean}}$ ), mL
計算：			

--

只算滴定 $\text{Fe}^{3+}$ 耗去之 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液體積之平均值, mL (即扣除銅離子的用量)	
---	--

原始樣品溶液中含鐵的總重量, g	
------------------	--

## 問題二

### 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：乙醯水楊酸 (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做為許多著名藥物 (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 3.10 g 對-胺基酚 (*para*-aminophenol)

在錐形瓶中有 4.00 mL 醋酸干 (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：

50 mL 圓底燒瓶

迴流管

加熱板

稱量瓶 (weighing beaker)

50 或 100 mL 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 50 mL 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 3.10 g 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 10 mL 的水。再將迴流管裝回反應瓶上，將 4 mL 的醋酸干小心地由迴流管上加入到反應瓶中 (**注意**：醋酸干有強烈刺鼻味。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 100 mL 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沉澱出來。

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後才可關水）。利用刮勺盡量將所有的沉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 2~3 mL 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。**

取出少數幾顆晶體做為色層分析用(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做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 1~2 mL 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燥乾，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做答下列五個問題：

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量 (stoichiometric amount)。請問所使用之醋酸干超過計量多少？已知醋酸干的密度為 1.08 g/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"？

違反安全守則扣分(操作進行中，由監考老師登錄)

## 實驗報告及答案卷

1.

阿斯匹靈 (Acetylsalicylic acid)	對-乙氧基乙醯苯胺 ( <i>p</i> -ethoxyacetanilide)	對-氫氧基乙醯苯胺 (Paracetamol)

2.反應方程式

--

(填下列表格之空白處)

	計量	步驟			
	mol (莫耳)	mol (莫耳)	g (克)	mL (毫升)	過量, %
對-氨基酚 ( <i>p</i> -aminophenol)	1		3.10		
醋酸酐 (acetic anhydride)				4.00	

3. 稱重後立即填下列空白

空稱量瓶重, 克	(由監考老師填寫)
----------	-----------

(產物+空稱量瓶)重,克	(由監考老師填寫)	
產物重,克		
理論(計算)產率	g	
實際產率	g	%

4. 色層分析數據

	滯留高度, mm	滯留因子, Rf
沖提液		
產物		
未知藥物樣品		

5. 在下列正確的敘述前之空格中打勾：

是的, 未知藥物樣品可能含有 對-氫氧基乙醯苯胺。

不, 未知藥物樣品不含 對-氫氧基乙醯苯胺。