

## 第三十一屆國際化學奧林匹亞競賽

### 實作測驗

曼谷 星期二 七月六日 1999 年

#### 注意！

在實驗室裏，你必須全時間戴安全眼鏡或你自己已被證明可用的眼鏡，並利用所提供的安全吸球裝填溶液。初次取下眼鏡或用嘴直接吸取溶液，監考官將會給你嚴重的警告。如果第二次犯錯，將被視為不能再繼續實驗的工作，你將被驅離實驗室，整個實驗將以零分計算。

若對安全問題有任何質疑，立刻問監考人員。

#### 作答指導：

- 請仔細閱讀每個實驗內容與答案卷，才開始作答。
- 將你的姓名及貼在你的工作台上的個人隊碼，寫在每張問題答案卷第一面的上面角落，其餘答案卷亦須寫上你的姓名及隊碼。
- 你有五小時的時間作答，某些實驗步驟要求你進行下一步驟前須讓監考官簽名。當監考官喊 **STOP** 時，馬上停止，並交回答案卷。若超過 3 分鐘，該實驗題以零分計算。
- 答案須寫在指定的位置上，否則不予計分。絕對禁止在答案紙背面書寫。若你需要額外的紙張書寫或更換答案卷，可向監考員索取。
- 當你考完時，必須將所有的紙放入信封中，並由你簽名封上信封，交給監考官。只有在信封裏的答案紙才被計分。
- 還沒告知可離開試場時，不可離開試場。當你離開試場時，你將收到一張已收到信封的收據。
- 只能使用大會提供的筆和計算機。
- 只有使用蒸餾水。將廢棄物置入適當的容器中。
- 注意有效數字必須正確，須考慮估計實驗誤差，否則即使你的實驗技術無瑕疵，仍將依規定扣分。
- 實作測驗分別放兩個信封裡，第一個信封有 9 頁題目卷及 10 頁答案卷，第二個信封有 2 頁答案卷及 2 頁光譜圖。
- 藥品或任何實驗器材，如果用完或破損，每破損一次將被扣 1 分。

• 若試題有疑義，可向監試人員要求核對英文版的試題。

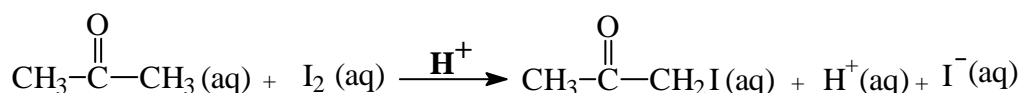
未做完實驗 I 之前，盡量不要做實驗 II。實驗 I 應該在約 1.5 小時內可以完成〔當然不包括計算所用時間〕。

## 實驗 I

### 丙酮和碘在水溶液中酸催化的反應速率定律式的探討

#### 簡介

丙酮和碘在水溶液中酸催化的反應式為：



本實驗碘化速率的測量可用於決定本反應速率定律式，亦即利用碘的消失速率，可表示反應速率如下：

$$\text{反應速率} \quad \text{Rate} = -\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k[\text{CH}_3\text{COCH}_3]^x [\text{I}_2]^y [\text{H}^+]^z$$

其中  $\text{H}^+$  為催化劑。

爲了求取反應速率常數  $k$ ，及各反應物的反應級數  $x$ 、 $y$ 、 $z$ ，可藉由測量初始反應速率來決定。

$$\text{初始反應速率} \quad \text{Initial rate} = k[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0^x [\text{I}_2]_0^y [\text{H}^+]_0^z$$

其中  $[\ ]_0$  分別爲各成分： $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ 、 $\text{I}_2$ 、 $\text{H}^+$  的初始濃度。

若由各反應物的初始濃度求出的初始反應速率，則各反應成分的級數即可求得。

初始反應速率可由一段短的反應時間〔本實驗定爲 7 分鐘〕測量碘液濃度的減少量而得到。至於如何終止 7 分鐘時的反應，可在 7 分鐘時加入醋酸鈉，此時醋酸根離子將移去反應液中的氫離子，而反應將因催化劑急劇減少而幾乎停止反應。

**注意！**雖因爲加入醋酸根可終止反應，但並不能完全制止，因此滴定要在加入醋酸鈉溶液後立即進行。

所剩下未反應的碘  $\text{I}_{2(\text{aq})}$  可用硫代硫酸鈉溶液  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_{3(\text{aq})}$  滴定決定之。在滴定快接近終點時，澱粉指示劑才加入，加入後繼續滴定至藍色消失，讀取結果。

#### 器材

1. 附有蓋之錐形瓶 250 毫升	5 個
2. 錐形瓶 125 毫升	3 個
3. 滴定管 25 毫升	1 支
4. 取液管 5 毫升	4 支
5. 取液管 10 毫升	3 支
6. 附尖頭之吸球	1 個
7. 燒杯 100 毫升	1 個

8.燒杯 50 毫升	3 個
9.燒杯 250 毫升(標有 waste disposal)	1 個
10.量筒 10 毫升	1 個
11.洗滌瓶 500 毫升	1 個
12.碼錶	1 個
13.筆	1 支
14.標籤紙	1 條〔內有數小張〕

### 藥品

1. 碘溶於 0.4M KI	80mL
2. 0.100MHCl(aq)	50mL
3. 0.50M Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (aq)	80mL
4. 標準 0.2xxxM 溶液	200mL
5. 丙酮水溶液(50%體積) (密度為 0.787 g/mL, 分子量 MW. = 58.08)	50mL
6. 澱粉指示劑	7mL

### 碼錶之使用法

A=〔右下〕按鈕，表示操作模式，已設定，千萬不要按此鈕。

B=〔右上方〕，表示〔開始/停止〕。

C=〔左上方〕，表示重新開始

### 操作步驟

- 1.檢查零是否為 0.0000，若否，則告訴監考老師
- 2.開始計時按 B
- 3.停止計時再按 B
- 4.重新歸零按 C

## 實驗步驟

### A. 標定碘液

1. 以 5mL 取液管吸取 5mL 碘液至一乾淨 125mL 之錐形瓶
2. 加入 10mL 之蒸餾水
3. 以標定的  $0.02xxxM Na_2S_2O_3(aq)$  滴定至碘液成淡黃色
4. 加入 3~4 滴澱粉指示劑應呈藍色，繼續滴定至藍色消失為止
5. 記下未滴定前及滴定終點滴定管之讀數，在答案卷上算出滴定之體積
6. 重複 1~5 之步驟，若有需要可滴定 2 至 3 次
7. 在答案卷上記下可供計算用之體積，給出計算用之最佳滴定體積
8. 計算碘液濃度

### B. 丙酮和碘在水溶液中酸催化的反應速率探討

1. 於有蓋的錐形瓶上標以 I、II、III 及 IV
2. 在每一瓶中，以下表所規定之物質及其體積量配製

瓶號	體積 (mL)		
	水	0.100M HCl	50% 丙酮
I	5.00	5.00	5.00
II	0.0	5.00	5.00
III	0.0	5.00	10.00
IV	0.0	10.00	5.00

每瓶配製溶液完成後立即加蓋

3. 取 10mL 0.50M 醋酸鈉水溶液至量筒中。
  4. 將碼錶歸零為 0.0000
  5. 以 5.00mL 取液管取碘液，加入有蓋的瓶 I。注意當此碘液第一滴加入立刻按下碼錶開始計時。
  6. 蓋上瓶蓋，不斷的連續搖盪反應瓶。
  7. 在反應至 7.0 分鐘之前，取下瓶蓋，而在 7.0 分鐘時馬上加入 10mL 之醋酸鈉溶液〔步驟 3 的溶液〕，加蓋馬上搖盪使溶液均勻。
  8. 以標定之硫代硫酸鈉溶液滴定反應所剩下的碘液。
  9. 紀錄所滴硫代硫酸鈉溶液之體積。
  10. 對瓶 II、III 及 IV 重複 3~9 對瓶 I 所做的實驗，但每瓶加入碘液則依步驟 5 的方法依次加入下列所規定的碘液量行之
- 瓶 II : 10.00 mL  $I_2$  液  
瓶 III : 5.00 mL  $I_2$  液  
瓶 IV : 5.00 mL  $I_2$  液

計算：

- B-1. 計算瓶 I 至瓶 IV 各瓶中之碘、丙酮及 HCl 溶液(設各瓶溶液為理想溶液)
- B-2. 計算瓶 I 至瓶 IV 在 7 分鐘時剩下之  $[I_2]$
- B-3. 計算瓶 I 至瓶 IV 支出始反應速率
- B-4. 反應速率式為

$$\text{Rate} = -\frac{d[I_2]}{dt} = k[\text{CH}_3\text{COCH}_3]^x [I_2]^y [H^+]^z$$

## 反應速率

由初始反應速率及各成分濃度，計算反應之初始反應速率  
由丙酮、碘及 HCl 之初始濃度計算其分別之反應級數  $x$ 、 $y$ 、 $z$ 。

**注意：在答案卷上之  $x$ 、 $y$ 、 $z$  值應四捨五入為整數值**

B-5. 計算瓶 I 至瓶 IV 之速率常數  $k$  值並寫出正確的單位。

B-6. 求出本反應的平均速率常數。

## 實驗 II

### 單離及鑑定天然物中的一種精油

本實驗你將利用簡單蒸氣蒸餾法蒸餾出天然物中所含的主要精油成分(S)，同時決定它的構造及它在化學反應後之衍生物(未知物 Y)的化學結構。

你必須利用實驗桌上的試劑，已有機定性分析的方法來檢測化合物中所含的官能基後，才會取得氫核磁共振光譜( $^1\text{H}$  NMR spectra)。

#### 實驗桌上所提供的試劑：

樣品[1 g 在樣品瓶(vial)中]  
未知物 Y [在樣品瓶(vial)中]  
無水硫酸鈉(在塑膠樣品瓶中)  
二氯甲烷  
硝酸鉍鈾(Ceric ammonium nitrate solution)  
2,4- 二硝苯肼(2,4-DNP)  
2% aq.  $\text{NH}_3$   
5% aq.  $\text{AgNO}_3$   
5% aq.  $\text{HCl}$   
5% aq.  $\text{NaOH}$   
5% aq.  $\text{NaHCO}_3$   
1%  $\text{FeCl}_3$  in EtOH  
0.2% aq.  $\text{KMnO}_4$  (可被易氧化的官能基褪色)  
丙酮 (洗滌用)

#### 裝置及玻璃器材

1. 微量實驗組	1	套
2. 圓底燒瓶， 25 mL	1	
3. 加熱攪拌器 / 架子 / 夾子	1	套
4. 沙鍋	1	
5. 燒瓶(250 mL)	1	
6. 試管	16	
7. 試管架	1	
8. Pasteur 吸管	8	
9. 橡皮球	1	
10. 微量刮勺	1	
11. 橡皮管 (1 m)	2	
12. 溫度計	2	
13. 木環	2	
14. 衛生紙	1	
15. 置於塑膠袋的棉花 / 一張紙	1	套
16. 棉製手套	1	副
17. 樣品瓶 (作回收二氯甲烷之用)	1	
18. 木棒 (Wooden stick)	1	
19. 冰塊(可在實驗室之桶中取得)		

## 實驗步驟

**器材：**使用一個 25 毫升圓底燒瓶做蒸餾及一個 10 毫升圓底燒瓶做收集瓶來組合蒸餾裝置 (如附圖一)，在進行下一步驟前，先將沙鍋加熱製 25°C。

**簡單蒸氣蒸餾：**混合 1 克已磨碎的樣品及 15 毫升水於 25 毫升之圓底燒瓶中，將樣品在水中浸泡 10 分鐘後再蒸餾，不要忘記加磁攪拌子。打開冷凝管的水，同時啟動攪拌器，然後將混合物加熱，切勿讓沙鍋的溫度低於 170°C，藉以提供穩定的加熱速率，至少須收集 5 毫升蒸餾液。在完成蒸餾後務必將加熱攪拌器關閉，拆掉蒸餾裝置，以丙酮淋洗冷凝管，在下次使用時，必須確認冷凝管已經乾燥。

### (圖 1)

**Q.1)** 在進行下一動作前要先將收集到的蒸餾液給監考老師看，同時要求他(她)簽名。

**精油萃取：**將蒸餾液倒入 15 毫升附有蓋子的離心管，加入 1 毫升二氯甲烷以便萃取蒸餾液。緊密的蓋緊瓶蓋，在將離心管劇烈的搖盪後，至於冰浴中冷卻以便分層。使用 Pasteur 吸量管將二氯甲烷層移置 10 毫升之試管中，使用 1 毫升新鮮之二氯甲烷萃取二次然後與第一次之萃取液合併。

**乾燥：**加無水硫酸鈉於二氯甲烷萃取液中，並持續搖動 10 分鐘，以去除二氯甲烷萃取液中的水分。

**蒸發：**利用塞有乾淨棉花的 Pasteur 吸量管過濾有機層置一個乾燥之 5 毫升錐形樣品瓶中。使用 Pasteur 吸量管取約 1 毫升二氯甲烷洗滌前面殘留的硫酸鈉，並將洗液併入前述之錐形樣品瓶中，務勿將硫酸鈉掉入其中。組合 Hickman 蒸餾頭及乾燥之冷凝管(如圖二所示)，將錐形樣品瓶中之二氯甲烷蒸出，至溶液體積剩下 1 毫升為止。使用吸管或針筒將蒸出的二氯甲烷由 Hickman 蒸餾頭移至標示"回收二氯甲烷"的樣品瓶中，保留蒸餾殘液做官能基檢測。

**官能基分析：**使用實驗桌上適當的試劑做蒸餾殘遺液(1 mL)的官能基分析。(注意二氯甲烷與水不互溶)

**多倫試劑：**加一滴 5% 的  $\text{AgNO}_3$  溶液於小試管中，再加入一滴 5% 的  $\text{NaOH}$

溶液，此時會產生棕色沉澱物，加 2% 的  $\text{NH}_3$  溶液於此試管中至沉澱完全溶解，此即為多倫試劑。

**Q.2)** 將你的結果填入答案卷中，同時指出有那些官能基出現於化合物中，那些官能基未出現於化合物中。

**主要精油成份(S)的結構鑑定：**主要精油成份(S)與碘甲烷( $\text{CH}_3\text{I}$ )在碳酸鉀的作用下，反應成化合物 X( $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$ )，化合物 X 氧化後得到未知物 Y ( $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$ ) 為主要產物及二氧化碳。

**Q.3)** 以實驗桌上之試劑，確認未知物 Y(以提供於錐形試樣瓶中)之官能基，並將答案填於答案紙，指出那些官能基出現於未知物 Y 中，那些官能基未出現於未知物 Y 中。

將填好官能基分析結果之答案紙 PART I 中"**監考官聯**"(Demonstrator copy)簽上你的姓名後交給監考官，並索取  $^1\text{H}$  NMR 光譜及第二部分之答案紙， $^1\text{H}$  NMR 光譜只有在完成官能基之分析後才會提供。

**Q.4)** 化出主要精油成份的結構於提供之方格中，以  $^1\text{H}$  NMR 光譜各訊號之編號於答案紙上標示出它們屬於那些氫所產生之訊號。

**Q.5)** 化出化合物 X 與未知物 Y 之結構於提供之方格中，與 Q.4 相同之作答方式，以  $^1\text{H}$  NMR 光譜各訊號之編號於答案紙上標示出它們屬於那些氫所產生之訊號。