

40<sup>th</sup> International  
Chemistry Olympiad

# 實作試題

15 July 2008  
Budapest, Hungary

# 說明

- 本實作含封面有 **11** 頁試題和 **6** 頁答案紙 (實作 1,2 共有 **9** 頁試題和 **5** 頁答案紙, 實作 3 有 **2** 頁試題和 **1** 頁答案紙)。
- 你有 **3** 小時的時間完成實作 **1** 和 **2**。完畢後必須離開實驗室做短暫的休息, 讓助理更換器材和試劑。再有 **2** 小時的時間完成實作 **3**。
- 只有在**開始(Start)**的指示後才能開始你的工作。當得到**停止(Stop)**的指示時, 必須馬上停止你的工作。不停止工作超過 **3** 分鐘會取消你的實作考試。
- 遵照 **IChO** 規定的安全規則。在實驗室實都必須戴安全眼鏡或被認可的自己的眼鏡。使用大會提供的安全吸球。使用有機液體時要戴手套。
- 如果違反安全規則, 只會有一次的警告。第二次發生時, 將會被踢出實驗室, 並且整個實作考試成績為零分。
- 如果對有關安全有疑慮或者必須離開實驗室, 告知工作人員。
- 只能用大會提供的筆和計算機。
- 在答案卷的每一頁都必須寫你的姓名和編號。不要將答案卷分開。
- 所有的結果必須寫在答案卷的適當位置上, 寫在其他地方將不計分。如果你需要計算紙, 可以使用答案卷的背面。
- 在競賽時, 有需要重複使用一些玻璃器材, 你可以在最近的水槽小心清洗。
- 將實作 **1** 的廢棄有機液體和實作 **3** 的所有廢棄液體, 棄置於抽風櫃內標有**廢棄溶液的**容器中。
- 數字答案的有效數字必須遵循評估實驗誤差規則。即使實驗技術是完美的, 錯誤將被扣分。
- 化學藥品和實驗器材基本上是不能要求**補充或更換**。每一次發生這類事件(除了第一次會被允許)將由你的實作 **40** 分中扣 **1** 分。
- 當完成一段的考試, 必須將答案紙放入提供的信封中。信封不要封口。
- 正式英文試卷僅供澄清中文翻譯使用。若有需要, 可以向監考人員索取。

# 器材

共用物品：
加熱塊，在通風櫥中，已加熱到 70°C
蒸餾水，在邊桌，補充用
手套，在邊桌
廢液回收筒 (Task 1, Task 3)
破玻璃和毛細管回收筒
個人使用
安全眼鏡 x 1
吹風機 x 1
簽字筆 x 1
鉛筆和尺 x 1
計時器 x 1。若不會用，可以問助教。（實驗後你可以帶走）
鑷子 x 1
刮勺 x 1
玻棒 x 1
磁磚片 x 1
擦拭紙（一疊）
已裝滿水之洗瓶 x 1
9 個塑膠離心小瓶放在泡棉架上
TLC 片，在有編號的夾鏈袋中 x 1
塑膠針筒與過濾板 x 1
安全吸球 x 1
有刻度之塑膠滴管 x 14
需註記編號的培養皿 x 1
滴定管 x 1
鐵架與夾子 x 1
吸量管(10 mL) x 1。此吸量管之標準體積是在中間玻璃球的上下兩刻度之間，使用時要特別注意。
燒杯(400 mL) x 2
燒杯 (250 mL) x 1
燒杯(100 mL) x 2
TLC 用的燒杯與錶玻璃，燒杯內已放一張濾紙

毛細管 x 10
量筒(25 mL) x 2
錐形瓶(200 mL) x 3
漏斗 x 1
容量瓶 (100 mL) x 1
試紙及標準 pH 色卡 (在夾鏈袋中) *
30 支試管及架子*
木製試管夾 x 1*
試管塞 x 2*

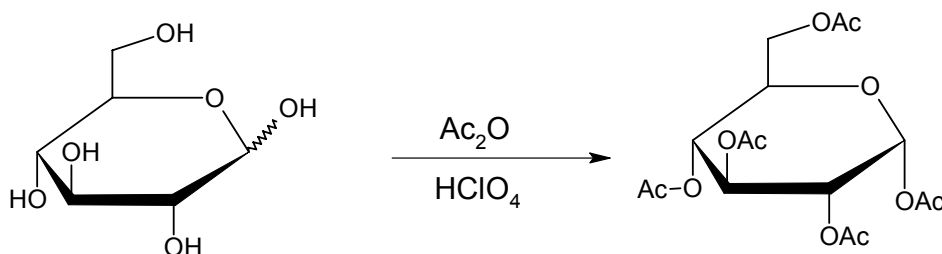
\*實作 3 時才提供。

# 藥品

<p>同桌共用：</p>
<p>0.025M 亞鐵試劑 0.025 mol/dm<sup>3</sup> ferroin solution</p>
<p>0.2 % 二苯胺溶液 0.2 % (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH</p>
<p>0.1M 赤血鹽 K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 溶液 0.1 mol/dm<sup>3</sup> K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] solution</p>
<p>沸石 Pumice stone</p>
<p>個人用：</p>
<p>無水氯化鋅(ZnCl<sub>2</sub>) 50mg，在小試管中，標有編號</p>
<p>100mg 的 β-D 型 - 吡喃糖型葡萄糖的五醋酸酯 (標示為 BPAG) 100 mg BPAG</p>
<p>3.00 g 無水葡萄糖，已秤重 3.00 g C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub></p>
<p>醋酸酐 12 mL (在錐形瓶中) (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O</p>
<p>醋酸酐 10 mL (在樣品瓶中) (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O</p>
<p>醋酸 15 mL (在樣品瓶中) CH<sub>3</sub>COOH</p>
<p>甲醇 10 mL (在樣品瓶中) CH<sub>3</sub>OH</p>
<p>內含 30% HClO<sub>4</sub> 的醋酸 1mL (在樣品瓶中) 30 % HClO<sub>4</sub> in CH<sub>3</sub>COOH</p>
<p>展開液 20 mL ELUENT</p>
<p>固體 K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>].3H<sub>2</sub>O 在小錐形瓶中，標有編號</p>
<p>ZnSO<sub>4</sub> 溶液 200 mL，有標示編號與濃度 ZnSO<sub>4</sub> solution</p>
<p>0.05136M (mol/dm<sup>3</sup>) 的 Ce<sup>4+</sup> 溶液(80 mL)</p>
<p>1M 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液 20 mL 1 mol/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution</p>
<p>實作 3 樣品溶液(實作 3 開始時才發放)</p>

# 實作 1

## $\alpha$ -D-吡喃糖型葡萄糖的五醋酸酯的合成

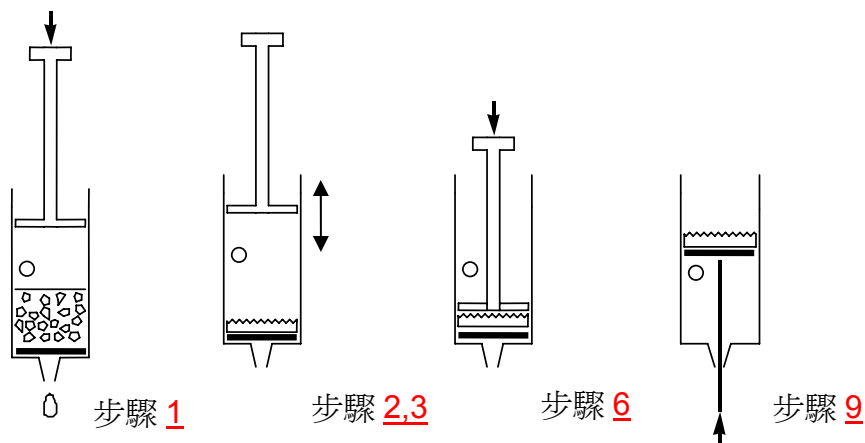


注意：在使用及操作醋酸及醋酸酐時，務必戴上手套。如果不慎打翻任何藥品，請馬上通知監考人員。

將 12 mL 的純醋酸加到已裝有 12 mL 醋酸酐的錐形瓶內混合，再慢慢地加入 3.00 克的葡萄糖(醋酸酐的量為過量)，然後用塑膠滴管吸取 5 滴含有 30%  $\text{HClO}_4$  的醋酸溶液，慢慢滴加入上述混合液內。當加入催化劑 (30%  $\text{HClO}_4$  的醋酸溶液)時，溶液的溫度會上升。

將上述溶液加蓋並放置十分鐘，期間時常搖晃它以幫助反應。十分鐘後將此溶液慢慢地倒入已裝有 100mL 水的燒杯內。使用玻棒刮燒杯的內壁直到有一點固體生成，此時再讓溶液靜置 10 分鐘，讓固體完全產生。再利用塑膠針筒與過濾板過濾出固體(操作過程如下圖及文字說明)，當固體過濾後，再將固體產物用 10mL 的純水洗滌兩次 (10mL  $\times$  2 次)。

利用塑膠針筒與過濾板來過濾固體產物的方法 (如下圖及文字說明)

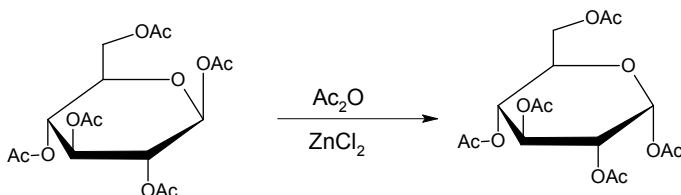


1. 將針筒的活塞整個拉出針筒，加入實驗中含有固體的溶液。加入溶液的**量不可以超過針筒壁上的通氣孔**，以免溶液流失。再將針筒的活塞放回針筒。參考上圖步驟 1。
2. 用拇指壓住針筒壁上的通氣孔，將針筒活塞盡量往下壓，離通氣孔愈近愈好，但不可超過，此時會擠壓出部分液體。參考上圖步驟 2,3。
3. 放開拇指，將針筒活塞向上拉。小心不可讓空氣從針筒底部的過濾板吸入。參考上圖步驟 2,3 中箭頭的範圍內抽壓。
4. 重複步驟 2~3 數次，直到其中所有液體被擠壓出為止。
5. 重複步驟 1~4，直到所有的待濾溶液均被過濾完，固體留在圓形的過濾板上。
6. 將針筒活塞壓到針筒底部，緊貼著圓形過濾餅，以便盡量擠壓出固體中的液體。參考上圖步驟 6。
7. 使用步驟 1~4，用水洗滌固體產物兩次，每次用 10 mL。
8. 將針筒活塞壓到針筒底部，緊貼著圓形過濾餅，以便盡量擠壓出固體中的洗滌水。參考上圖步驟 6。
9. 用拇指壓住通氣孔，拉出針筒的活塞，利用真空，將過濾板及已壓乾的固體產物取出。(也可用刮勺從針頭處將過濾板整個推出)。參考上圖步驟 9。

- 
- a) 用簽字筆將你的編號寫在培養皿蓋上，將產物放到培養皿內蓋上蓋子，並且放在桌上，監考人員會將你的產物乾燥及秤重並鑑定它的純度。
  - b) 計算產物的理論產量(用克為單位)，詳細寫出計算過程。(碳的原子量為 12，氧的原子量為 16，氫的原子量為 1)

從  $\beta$ -D-吡喃糖型葡萄糖的五醋酸酯來合成  $\alpha$ -D-吡喃糖型葡萄糖的五醋酸酯

另一種製備  $\alpha$ -D-吡喃糖型葡萄糖的五醋酸酯的方法，可以利用提供的  $\beta$ -D-吡喃糖型葡萄糖的五醋酸酯(標示為 **BPAG**)來進行異構化反應而生成。在本實驗中，我們將利用色層分析薄片 (TLC) 來觀察此異構化反應時，其反應的程度 (又稱為反應動力學)。



首先將 1.5 mL 的醋酸酐慢慢地加入至已裝有 50 mg 無水氯化鋅( $\text{ZnCl}_2$ )的試管內 ( $\text{ZnCl}_2$  已事先精秤過並置於試管內)，再將 100 mg 純的  $\beta$ -D-吡喃糖型葡萄糖的五醋酸酯 (**BPAG**) 慢慢地加到試管內，並且搖晃到 **BPAG** 全部溶解為止。取 3 滴溶液放在塑膠離心小瓶，馬上加入 0.5 mL 的甲醇到塑膠離心小瓶內以終止反應，此為第一個收集的溶液。

將反應試管放到通風櫥內已加熱到  $70^\circ\text{C}$  的加熱塊中加熱。加熱期間你必須時常搖晃試管以保持或幫助反應持續的進行。為了觀察反應程度，分別收集在反應進行至 2 分鐘、5 分鐘、10 分鐘、及 30 分鐘時的溶液。用塑膠滴管吸取 3 滴當時的反應溶液到塑膠離心小瓶內，並馬上加入 0.5 mL 的甲醇來中止反應。

利用色層分析薄片 (TLC) 展開所有收集的甲醇溶液，來觀察反應的過程(反應動力學)。先用鉛筆圈出你滴在 TLC 片上的各個溶液點(亦即原點)，再將色層分析薄片用 **ELUENT** 展開 (**ELUENT** 為 1 比 1 的 **isobutyl acetate** 及 **isoamyl acetate** 的展開液)。展開後在通風櫥內用吹風機強熱吹乾 TLC 片，直到顏色穩定顯現為止。你必須用目測法來觀察展開後的色層分析薄片 (TLC) 上面的點。

如有需要你可以向監考人員要第二片的色層分析薄片 (TLC)，要第二片色層分析薄片不會被扣分。

- c) 將你的色層分析薄片展開後的結果，描繪到答案卷上，同時將色層分析薄片裝入已標示有你的編號的夾鏈袋內，並將它放在桌上。
- d) 根據你在實驗過程中所觀察的現象，回答在答案卷中的問題。



## 實作 2

當黃血鹽  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  加到含鋅離子的溶液中時，立刻會有沉澱產生。此實作要你找出此不含結晶水的沉澱物的組成。

此沉澱反應是完全反應，並且發生的非常快，所以可以用滴定直接觀察。滴定終點可以用一個氧化還原指示劑來判斷，但是首先要標定  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  溶液的濃度。

### 配製 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液，並標定其正確濃度

將小錐形瓶中所有的固體  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $M = 422.41 \text{ g/mol}$ ) 完全溶解，並全部移到 100.00 mL 的容量瓶中，配製成 100.00 mL。用吸量管吸取 10.00 mL 的此溶液（看注意事項），加入 1M ( $\text{mol/dm}^3$ ) 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液 20 mL，再加入 2 滴亞鐵指示劑（ferroin indicator）；用 0.05136 M ( $\text{mol/dm}^3$ ) 的  $\text{Ce}^{4+}$  溶液滴定。重複滴定足夠的次數。 $\text{Ce}(\text{IV})$  在酸性條件下為強氧化劑，並產生  $\text{Ce}(\text{III})$ 。

注意事項：使用吸量管時，注意 10.00 mL 的體積是在吸量管中間玻璃球的上下兩刻度線之間。不要將溶液全部流光。

- 記錄消耗的  $\text{Ce}^{4+}$  溶液體積
- 寫出滴定反應之反應式，並算出你的  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  樣品的質量。

### 鋅離子和 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的反應

取上面配製之  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  溶液 10.00 mL，加入 1M 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液 20 mL，再加入 3 滴二苯胺( $\text{C}_6\text{H}_5$ )<sub>2</sub>NH) 指示劑和 2 滴赤血鹽  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  溶液。二苯胺( $\text{C}_6\text{H}_5$ )<sub>2</sub>NH) 指示劑只有在樣品中含有一些  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  時才會有用。用鋅離子溶液( $\text{ZnSO}_4$  solution) 慢慢滴定，直到藍紫色出現，即為滴定終點，重複滴定足夠的次數。

- 記錄 消耗的鋅離子溶液( $\text{ZnSO}_4$  solution) 之體積。
- 想一想此滴定之原理，並回答在答案紙上的問題。
- 判斷此沉澱的化學式。

注意：實驗結果和理論值一模一樣，不一定會得滿分。

## 實作 3

注意：將所有未知溶液視為有毒和腐蝕性物質操作。這些物質只能丟棄到適當的廢棄溶液容器。

吹風機所吹出的風可高達 500 °C。不要將吹出的風直接指向可燃性物質或人體部分。小心出風口。

加熱前須放一塊沸石(Pumice stone)到液體中防止突沸。不能將加熱過試管的口朝向任何人。

你有八個未知水溶液。每個溶液只有一個化合物。每一個化合物由下列表中的一種陽離子和一種陰離子組成：

陽離子：H<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, Sb<sup>3+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>

陰離子：OH<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>, HS<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>

除了蒸餾水和 pH 試紙之外，你只能用試管和必要時可加熱的方式，不需使用其他試劑。

鑑定溶液 1-8 中的化合物。你可以用下一頁的一些離子溶解度表。如果你無法判斷出正確的離子，寫出最窄範圍的可能離子。

### 附註：

未知溶液可能含微量不純物。由於所有溶液的濃度約為 5% 的重量濃度，因此你能清楚的觀察到主要成分的沉澱。有些時候，沉澱不會馬上發生；一些物質可能會停留在過飽和溶液一陣子。不要太快下結論，如果有必要，等 1-2 分鐘。小心觀察反應的所有現象。

記住，加熱會加速所有程序的進行，增加大部分物質的溶解度，也可能啟動在室溫無法進行的反應。

在 25 °C 的溶解度表

	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Sn <sup>4+</sup>	Sb <sup>3+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Bi <sup>3+</sup>	
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>														HR			1.0	↓	↓	↓			↓	
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>			3.6	↓			↓		↓	↓ (Y)	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	HR				HR			HR		↓ R				HR	↓		0.41 ((Y))	↓ R	↓	↓			↓	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>																								
F <sup>-</sup>		0.13		↓	0.5		↓	4.0	1.0	↓ (W)	↓ (W)	1.4	2.6	↓	1.6	↓			↓		0.16	↓	↓	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>							0.21									↓	0.84		↓		↓	↓		
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	HR	↓		↓	↓		↓	↓	↓	↓ (W)	↓	↓ (P)	↓	↓	↓	↓	↓ (Y)	↓	↓	↓	↓	↓	↓	
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		↓		↓	↓		↓	↓	↓	↓ (W)	↓ (W)	↓ (P)	↓	↓	↓	↓	↓ (Y)	↓	↓	↓	↓	↓	↓	
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>					HR		1.0	HR	HR		↓ (W)	HR		↓	↓	HR	↓ (Y)	↓	↓	↓	HR	↓	↓	
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>						2.1																		
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HR							HR	↓ R	R		HR					0.91	R		R		↓ R		
Br <sup>-</sup>																	↓ ((Y))					0.98		
I <sup>-</sup>											R			↓ R			↓ (Y)	1.0				↓ (Y)	↓ (B)	

空白：可溶解化合物    ↓：不溶解化合物    R：室溫下會氧化還原反應

HR：室溫下溶解，在熱溶液時，反應進行並且得到可觀察到的效果(不一定是沉澱)。

沉澱物顏色和他們的水合離子顯著不同：(B) = 黑色，(P) = 紫色，(W) = 白色，((Y)) = 淡黃色，(Y) = 黃色。