

**Face your challenge,
Be smart**
面對挑戰，
要機靈



實作測驗

**JULY 18, 2013
MOSCOW, RUSSIA**

注意事項

- **安全規則**：遵守準備題中所述之安全規定，實驗室內嚴禁飲食。
- **第一次違反安全規定，你會被警告；再犯一次，你就會喪失資格。**
- 本試卷暨答案卷共有 27 頁（含封面與元素週期表）、三個題目，從實作 1 開始做。
- **作答時間**：五小時，開始前有 15 分鐘閱讀試題時間。結束前三十分鐘，會提醒大家。
- 將你的學生代碼(student code)寫在**每一頁**答案卷上。
- 解答必須寫在本試卷暨答案卷上所要求之地方，寫在其它地方的答案不會被記分。相關的計算必須寫出來。
- 只可以使用主辦單位所提供的筆、鉛筆與計算機。
- 使用滴定管，讀數儘可能讀得越精確越好。
- 需要額外的藥品嗎？問實驗室助教。除了以下項目外，不會被扣分。
- **每一額外的** 醛，2,4-雙硝基苯聯胺(2,4-dinitrophenylhydrazine), 50 mL of HCl, EDTA 滴定液或 聚合物溶液。每一項各扣總分 40 分中的 1 分。
- **特別小心黏度計**，若打破，無法置換。
- 有關安全、儀器、藥品、或是須上廁所等事項，你可以跟實驗室助教講。
- 化學藥品廢棄物必須置於標有“WASTE”的 800 mL 之指定燒杯內。
- 正式的英文試卷僅供澄清中文翻譯使用。若有需要，可向實驗室助教索取。
- 停止作答訊號響起後，將本試卷暨答案卷與所有作圖紙置於信封中（無須封起來）。將信封放在實驗桌上。
- 停止作答訊號響起後，你必須立刻停止你手邊的所有工作。逾時五分鐘，你正在做的問題變為零分。
- 在實作測驗中，你的玻璃器皿有可能使用超過一次，須小心清洗。

試劑清單

試劑	數量	位置	標示
實作 1			
2, 4-雙硝基苯聯胺	兩瓶，各 200 mg	小樣品瓶	2,4-dinitrophenylhydrazine
濃硫酸	兩管，各 1 mL	塑膠管	H ₂ SO ₄ concentrated
醛 1 和 醛 2 的乙醇溶液 (1 mmol)	兩瓶，各 4 mL	30 mL 有蓋棕色玻璃瓶	Aldehyde 1 and Aldehyde 2
乙醇	30 mL	有蓋透明玻璃瓶	Ethanol
氫氧化鈉水溶液 (實作 1 與實作 2 都會使用)	27 mL	60 mL 有蓋透明玻璃瓶	NaOH 2M
丙酮	30 mL	有蓋棕色玻璃瓶	Acetone
共用藥品 (在公共桌上，實作 1 使用)			
碳酸氫鈉水溶液	800 mL	800 mL 燒杯	NaHCO ₃
實作 2			
EDTA 標準溶液* (準確濃度 0.0443M)	70 mL	125 mL 有蓋棕色玻璃瓶	EDTA 0.05M
鹽酸標準溶液* (準確濃度 0.0535M)	70 mL	125 mL 有蓋棕色玻璃瓶	HCl
甲基橙 (0.1%水溶液)	25 mL	附滴頭之玻璃瓶	Methyl orange
Murexide 固體指示劑	少量	10 mL 有蓋棕色玻璃瓶	Murexide
水樣品	500 mL	0.5 L 塑膠罐	Water sample
實作 3			
聚乙烯醇(Poly(vinyl) alcohol)	五瓶，各 40 mL	有蓋棕色小玻璃瓶	P1, P2, P3, P4 and X
To be used in all problems 每題都會使用的藥品			
蒸餾水	500 mL	塑膠洗瓶	H ₂ O

*註：標準溶液標籤上顯示的濃度為大約值，準確濃度如表中所列。

實驗器材與設備

品項	數量
個人實驗桌	
5 mL 附蓋小塑膠空管，標示「1」及你的學生代碼	1
5 mL 附蓋小塑膠空管，標示「2」及你的學生代碼	1
黏度計（紙盒內）	1
30 mL 橡皮吸球	1
50 mL 燒杯	2
25 mL 燒杯	2
25 mL 或 50 mL 燒杯	1
錐形瓶	2
磁攪拌器	1
攪拌子	2
抽濾幫浦（水源位於實驗桌兩端之水槽）	1
鐵架（附鐵夾）	1
2 mL 吸量管	2
5 mL 吸量管	2
25 mL 滴定管	1
25 mL 吸量管	1
紅色塑膠吸管幫浦	1
500 mL 塑膠洗瓶	1
裝廢液之 800 mL 燒杯	1
10 mL 量筒	1
塑膠漏斗	1
塑膠籃子	1
玻棒	1
刮勺	2
玻璃過濾漏斗	2
玻璃連接管	1
50 mL 圓底玻璃瓶	1
圓形濾紙*	2
方形濾紙*	2
方格紙	4 張
剪刀	1
尺	1
簽字筆	1
碼錶	1
pH 試紙（夾鏈袋內）	3
pH 值對照表（夾鏈袋內）	1
測試帶（夾鏈袋內，實作 2 測試 TDS 用）	1

衛生紙（每張實驗桌最前方，每 3 人共用一盒）	1 包
共用器材（公共桌上）	
圓形濾紙*	
方形濾紙*	
手套	
天平	
瓶裝蒸餾水（標示「H ₂ O dist」）	
溫度計（浸於水中）	
100 mL 量筒	
pH 計	

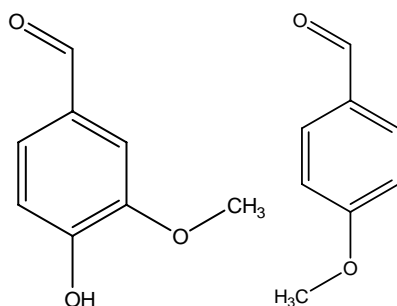
*註：若需要更多濾紙，可於公共桌上取得

實作 1	學生代碼 (Student code):	Quest.	1	2	3	4	5	Total
	TPE-_____	Marks	3.5	1.5	1	3	35	44

實作 1：2,4-雙硝基苯亞聯胺 (2,4-dinitrophenylhydrazine) 的合成

亞聯胺 (Hydrazones) 屬於亞胺類 (Imines)，含有一個氮-氮單鍵緊連於一個碳=氮雙鍵。亞聯胺是由含有胺基的聯胺 (Hydrazine) 與醛或酮類化合物在適當的反應條件下作用而形成，由於亞聯胺具穩定性、易結晶、且有顏色，常被用來檢定醛或酮類化合物。

在本實驗中，你將利用 2,4-雙硝基苯聯胺 (2,4-dinitrophenylhydrazine) 與兩個有取代的苯甲醛化合物 (結構式如下所示) 分別進行反應，並由產物的進一步研究來判斷醛 1 與醛 2 分別是哪個化合物。



實驗步驟：

2,4-雙硝基苯亞聯胺 (2,4-dinitrophenylhydrazine) 的製備

注意：先進行醛 1 的反應，再進行醛 2 的反應，兩個反應不要同時進行，否則其中一個燒杯會從磁攪拌器上掉下來，導致失去你的反應物。

- 將一粒攪拌子置入 50 mL 的燒杯中。
- 用連接在鐵架上的金屬環將燒杯固定在磁攪拌器上。
- 將一個樣品瓶裡 200 毫克的 2,4-雙硝基苯聯胺 (2,4-dinitrophenylhydrazine) 置入燒杯中，小心打開磁攪拌器上的攪拌鈕讓攪拌子開始慢慢攪拌。(注意：不要打開加熱鈕！)
- (注意：此項步驟有危險性！) 一定要請實驗室助教來旁邊，在他目視下將整管 1 mL 的濃硫酸小心地倒入燒杯裡。接著用吸量管依序將 1.6 mL 的水和 4 mL 的乙醇加入反應的混合物裡。
- 用吸量管將醛 1 (1.00 mmol) 逐滴加入燒杯中，亮黃色固體將會開始形成。
- 持續攪拌 10 分鐘，加入 10 mL 的水，再攪拌 3 分鐘，關掉攪拌鈕。

產物的分離和純化

- 將一個玻璃過濾漏斗倒放在一張圓形濾紙上，用鉛筆輕輕描出一個比玻璃過濾漏斗直徑大 1 公分左右的圓形，用剪刀將此圓形剪下來。(注意：若沒剪好，請至公用桌再拿一張濾紙，重覆上述操作！)

實作 1	學生代碼 (Student code):	Quest.	1	2	3	4	5	Total
	TPE-_____	Marks	3.5	1.5	1	3	35	44

- b) 用水將此圓形過濾紙弄濕，小心地置入玻璃過濾漏斗內，(注意：翹起的部分須緊密地貼在玻璃面上，不要有空隙，以免進行過濾時有些產物跑到濾紙下面!)。之後，將玻璃連接管皆在此過濾漏斗下，再加上圓底瓶，並小心地固定在鐵架上。
- c) 用刮勺將攪拌子移出燒杯，並將反應物倒入過濾漏斗內。
- d) 打開水槽的水龍頭，確定抽濾幫浦上面連接的軟管具有吸力 (注意：若有問題，請助教協助!)，接上過濾器，將固體產物濾出。
- e) 加入些許水到燒杯裡，將玻璃壁上或底部的產物全部移入過濾器內。
- f) 用水洗固體產物，直到出來的水滴呈中性。(注意：圓底瓶裡的廢液快滿時，請將裡面的廢液倒入有標示“WASTE”的燒杯中!)
- g) 用乙醇洗產物二次，且每次不超過 3 mL。(注意：產物微溶於乙醇!)
- h) 用抽濾幫浦繼續抽氣乾燥產物，並反覆用玻棒翻鬆以及壓擠產物。大約 20-30 分鐘後，自己先用方形濾紙做一個紙盒，接著小心地將產物粉末移入紙盒裡，繼續在空氣下進行最後乾燥。
- i) 將裝有產物的紙盒小心地放置在安全的櫃子上，當你不再須要使用抽濾幫浦時，請將它關掉。提醒你確定產物乾了以後，請儘速稱重，以免大家都擠在天平處。
- j) 將標有你的編號之塑膠管稱量，再將產物移入此塑膠管內，並將重量填入下面的空格中。(注意：助教會進一步檢查你所合成出的產物!)

用化合物**醛 2** 重覆進行上述所有的操作步驟。

塑膠管 1	塑膠管 2
空管 1 的重量 _____ mg	空管 2 的重量 _____ mg
含有產物之塑膠管 1 的重量 _____ mg	含有產物之塑膠管 2 的重量 _____ mg
產物的重量 _____ mg	產物的重量 _____ mg

助教的簽名 _____

實作 1	學生代碼 (Student code):	Quest.	1	2	3	4	5	Total
	TPE-_____	Marks	3.5	1.5	1	3	35	44

1.1. 寫出 2,4-雙硝基苯聯胺及兩個產物的結構。

1.2. 亞聯胺 (Hydrazones) 有那種可能的空間異構物？(在下面正確的空格中打✓)

R/S E/Z 反邊/同邊(threo/erythro) 甘露糖/葡萄糖(manno/gluco) D/L

2.1. 硫酸在這個 2,4-雙硝基苯亞聯胺形成反應扮演的角色？(在下面正確的空格中打✓)

計量試劑 催化劑 還原劑 氧化劑

2.2. 如果合成在中性條件下進行，反應速率的改變如何？(在下面正確的空格中打✓)

快速增快 稍為增快
 沒有改變 反應將進行很慢

2.3. 如果合成在鹼性條件下進行，反應速率的改變如何？(在下面正確的空格中打✓)

快速增快 稍為增快
 沒有改變 反應將不會發生

實作 1	學生代碼 (Student code):	Quest.	1	2	3	4	5	Total
	TPE-_____	Marks	3.5	1.5	1	3	35	44

醛 1 和醛 2 的辨別

用刮勺尾端將少量的**產物 1** 和**產物 2** 分別挑入二個 25 mL 的燒杯內，加入 10 mL 的丙酮到每個燒杯裡，如果兩個溶液的顏色都是類似深淺的淡黃色，將可得到最佳的結果。

二個燒杯分別倒入 5 mL 的**碳酸氫鈉**溶液，用玻棒不同的兩端分別攪拌一下。

3.1. 記錄你所觀察到的顏色變化。(在下面正確的空格中打✓)

- 二個燒杯的顏色都沒有變化

二個燒杯的顏色都有很強烈的變化

只有一個燒杯的顏色有很強烈的變化

接著分別加入 2 mL 的**氫氧化鈉**溶液到上面的混合溶液中，並用玻棒不同的兩端分別攪拌一下。

3.2. 記錄你所觀察到的顏色變化。(在下面正確的空格中打✓)

- 二個燒杯的顏色都沒有變化

二個燒杯的顏色都有很強烈的變化

只有一個燒杯的顏色有很強烈的變化

4.1. 什麼樣的結構特性能解釋在加入碳酸氫鈉溶液所造成之反應的顏色變化？(在下面正確的空格中打✓)

- 因苯環第 4 號位置存在有甲氧基 (MeO group)

因苯環第 3 號位置存在有甲氧基 (MeO group)

因苯環第 4 號位置存在有氫氧基 (OH group)

因存在有甲氧基和氫氧基

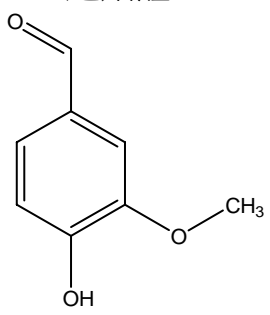
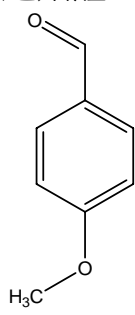
4.2. 在加入氫氧化鈉溶液所形成之顏色的變化是由哪種反應類型造成？(在下面正確的空格中打✓)

- 鹼性水解 去水反應 水合反應

去質子反應(deprotonation) 去氫反應

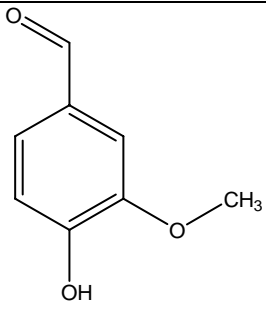
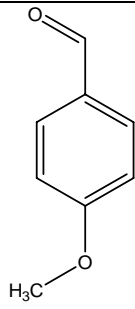
實作 1	學生代碼 (Student code):	Quest.	1	2	3	4	5	Total
	TPE- _____	Marks	3.5	1.5	1	3	35	44

4.3. 下面正確答案格內畫出每一個測試反應之主要中間體的結構。

<p>起始醛：</p> 	<p>起始醛：</p> 
加入碳酸氫鈉溶液	加入碳酸氫鈉溶液
加入氫氧化鈉溶液	加入氫氧化鈉溶液

實作 1	學生代碼 (Student code):	Quest.	1	2	3	4	5	Total
	TPE- _____	Marks	3.5	1.5	1	3	35	44

5. 分辨醛 1 和醛 2，並在每個醛化合物結構下面正確填入號碼 1 或號碼 2。計算反應得到之產物的產率。

	
號碼： _____	號碼： _____
產率計算：	產率計算：
產率： 1 號醛 _____ % 2 號醛 _____ %	

額外索取 (或更換) 藥品	助教簽名	扣分
_____	_____	_____
_____	_____	_____
_____	_____	_____

實作 2	學生代碼 (Student code):	Quest.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
	TPE-_____	Marks	27	0	5	25	0	4	8	1	9	79

實作 2：決定游泳池水 Langelier 飽和指數

Langelier 飽和指數 (LI) 是表示游泳池水腐蝕性及溶解或沉積碳酸鈣之能力的一種指標。若 LI 大約為 0，則水質可視為「平衡」。若 LI 為正值，則水容易沉積碳酸鈣而易形成水垢。若 LI 為負值，則水具腐蝕性而易溶解碳酸鈣。LI 為取自表 1 之物理參數因子之組合，並用下式計算： $LI = pH + FT + FD + FA - FTDS$

其中 pH：pH 值
 FT：溫度因子
 FD：鈣硬水程度 (CH) 因子
 FA：總鹼量 (TA) 因子
 FTDS：總溶解固體 (TDS) 因子

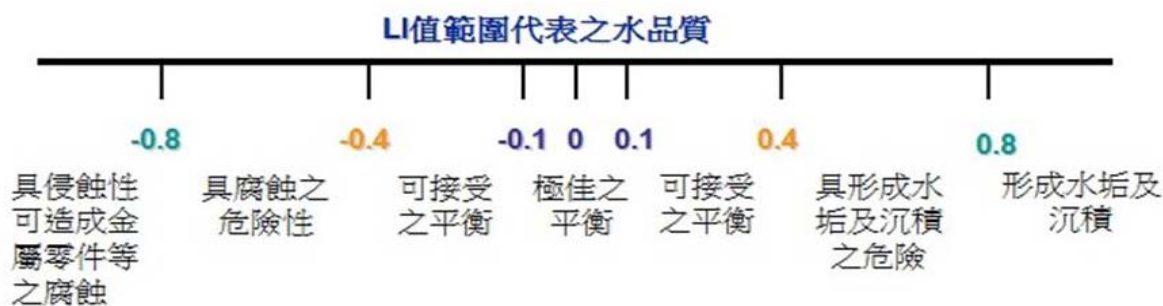


表 1：計算 LI 所需各物理參數對應之因子

t (°C) 溫度	FT 溫度 因子	CH (mg/L CaCO ₃) 鈣硬水程度	FD 鈣硬水程 度因子	TA (mg/L CaCO ₃) 總鹼量	FA 總鹼量 因子	TDS (mg/L NaCl) 總溶解固體	FTDS 總溶解固 體因子
0	0.0	5	0.3	5	0.7	0	12.0
3	0.1	25	1.0	25	1.4	-	-
8	0.2	50	1.3	50	1.7	1000	12.1
12	0.3	75	1.5	75	1.9	-	-
16	0.4	100	1.6	100	2.0	2000	12.2
19	0.5	150	1.8	125	2.1	-	-
24	0.6	200	1.9	150	2.2	3000	12.25
29	0.7	250	2.0	200	2.3	-	-
34	0.8	300	2.1	300	2.5	4000	12.3
41	0.9	400	2.2	400	2.6	-	-
53	1.0	600	2.35	800	2.9	5000	12.35
-	-	800	2.5	1000	3.0	-	-
-	-	1000	2.6	-	-	6000	12.4

實作 2	學生代碼 (Student code):	Quest.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
	TPE-_____	Marks	27	0	5	25	0	4	8	1	9	79

本實作你將測定所給之水樣品的 LI 值。注意：硬水程度是以碳酸鈣之濃度代表，以 mg/L CaCO₃ 表示。總鹼量為中和碳酸根和碳酸氫根離子所需的酸濃度總和，也是用 mg/L CaCO₃ 表示，而 TDS 是將總溶解固體，重新計算成相當於 NaCl 之濃度 (mg/L NaCl) 表示。

注意：本實作所測定之所有物理參數及其對應之因子，都需填在小題 7 之表 4 中。

實驗步驟

鈣硬水程度，是利用 EDTA (Na₂H₂Y) 之錯合物滴定來決定。此滴定係在強鹼溶液中進行，以罩護少量之鎂離子 (大量之 Mg²⁺ 會使鈣和 Mg(OH)₂ 產生共沉澱而干擾；而且錯合物滴定指示劑也會吸附在 Mg(OH)₂ 沉澱上而不利於觀察顏色的改變)。當加入鹼液後，就須立刻進行滴定以避免 CaCO₃ 之沉澱。

1.1. 寫出用 Na₂H₂Y 滴定之反應式

--

鈣滴定之步驟

- 將 EDTA 標準溶液 (準確的濃度為 0.0443M) 倒入滴定管中
- 用吸量管吸取 20 mL 水樣品置於錐形瓶中
- 用 10 mL 量筒取 3 mL 之 2M NaOH 加入上述溶液中
- 用刮勺添加固體 murexide 指示劑以得到明顯之粉紅色溶液
- 在數分鐘內，用 EDTA 滴定上述混合溶液，直到指示劑顏色由粉紅變紫為止

1.2. 將實驗結果填入下表 2 中

表 2

鈣滴定	滴定號碼			
滴定管初始讀數 (mL)				
滴定完成之滴定管讀數 (mL)				
消耗體積 (mL)				

你選用之滴定體積 (或其平均值) _____ mL

實作 2	學生代碼 (Student code):	Quest.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
	TPE- _____	Marks	27	0	5	25	0	4	8	1	9	79

2. 計算水樣品之硬水程度 (mg/L CaCO₃)。將計算過程寫於以下方格，並將結果寫在小題 7 之表 4 中。

計算過程：

測量 pH 值。先找到實驗室之 pH 計 (或詢問助教)。

- 將約 70-90 mL 水樣品置於一乾淨錐形瓶中
- 移去 pH 計之保護套 (保護套需直放，因其內有溶液)
- 用塑膠洗瓶之蒸餾水沖洗電極
- 打開 pH 計 (按壓 ON/OFF 開關)
- 將電極插入待測溶液中，輕搖錐形瓶以攪拌溶液
- 將錐形瓶放在桌上靜置直到讀數穩定為止 (不超過一分鐘)
- 讀取並記錄 pH 值
- 關閉 pH 計，用蒸餾水沖洗電極後套上保護套，(若有人在等待，則關閉 pH 計後，將電極直接交給下位選手)。

3.1. 將 pH 值填入小題 7 之表 4 中

3.2. 寫出你的水樣品中碳酸的主要形式，用計算確認你的選擇，並在正確選項框內打勾
注意：碳酸之酸解離常數為： $K_1 = 4.5 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 4.8 \cdot 10^{-11}$.

計算過程：

碳酸根離子 碳酸氫根離子 碳酸

實作 2	學生代碼 (Student code):	Quest.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
	TPE-_____	Marks	27	0	5	25	0	4	8	1	9	79

3.3. 寫出用 HCl 滴定此水樣品之主要反應的離子反應式

決定總鹼量. 爲了得到總鹼量的數值，水樣品必須被滴定至 H_2CO_3 的形式。所用的酸鹼指示劑爲甲基橙 (methyl orange)，當 pH 值低於 4.5 時，其顏色會開始由黃色變爲橙色。

- 用蒸餾水沖洗滴定管，再填入標準 HCl 溶液（準確的濃度爲 0.0535 M）
- 用吸量管吸取 50.0 mL 水樣品置於錐形瓶中，並加入 3 滴甲基橙溶液
- 若在開始滴定前樣品已經是橙色，則總鹼量爲 0。若溶液爲黃色，則用標準 HCl 溶液滴定直到觀察到明顯的橙色產生爲止。記錄消耗之滴定劑體積。

4.1. 將實驗結果填入下表 3 中。

表 3

鹼滴定	滴定號碼			
滴定管初始讀數 (mL)				
滴定完成之滴定管讀數 (mL)				
消耗體積 (mL)				

你選用之滴定體積（或其平均值）_____ mL

4.2. 計算總鹼量（以 mg/L CaCO_3 表示），並將結果填入小題 7 之表 4 中

計算過程：

5. 溫度測定。讀取溫度計（位於共同使用區）讀數，並記錄於小題 7 之表 4 中

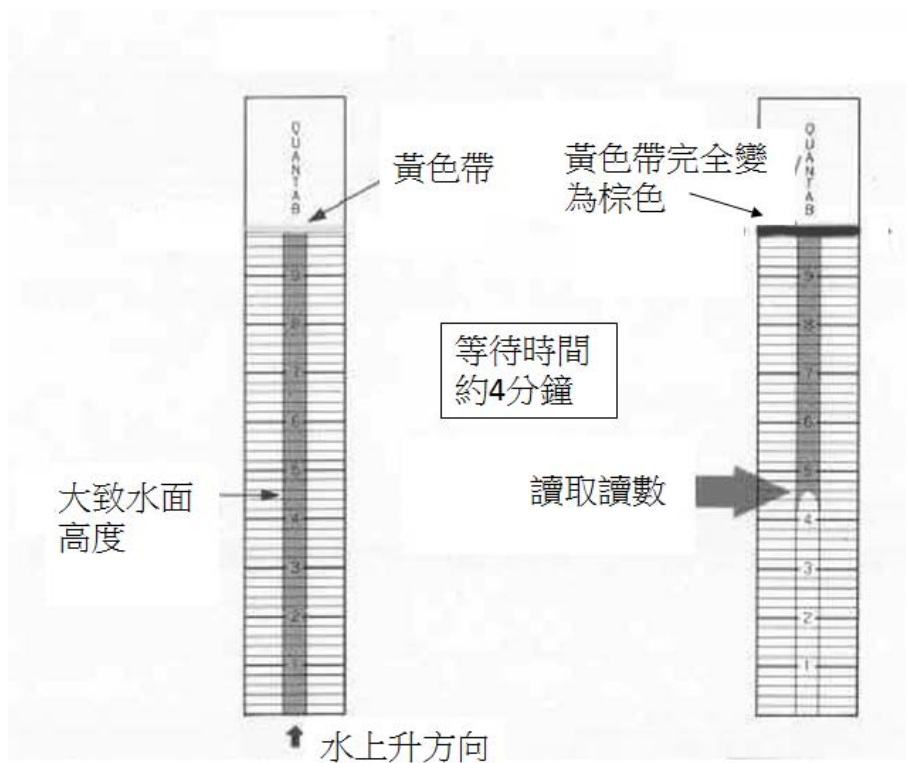
實作 2	學生代碼 (Student code):	Quest.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
	TPE-_____	Marks	27	0	5	25	0	4	8	1	9	79

6. 用測試帶決定水樣品之 TDS 值

- 將水樣品加入燒杯中至約 3 公分的高度。將測試帶浸入水中；小心不要讓測試帶上方之黃色帶碰到水，如下圖。
- 等約 3-4 分鐘直到黃色帶完全變為棕色。根據下圖讀取讀數，讀至小數點下一位。
- 記錄讀數

測試帶讀數 _____

- 由下圖右邊之表格中找出對應的 NaCl 濃度 (mg/L)
- 將 NaCl 濃度 (TDS) 填入小題 7 之表 4 中



測試帶 讀數	TDS (mg/L NaCl)
1.4	360
1.6	370
1.8	420
2.0	430
2.2	470
2.4	530
2.6	590
2.8	660
3.0	730
3.2	800
3.4	880
3.6	960
3.8	1050
4.0	1140
4.2	1240
4.4	1340
4.6	1450
4.8	1570
5.0	1700

- 填滿表 4 中之所有空格。各因子之數值需準確至小數點下兩位。計算 LI 值並將結果填入表 4 中。

計算過程：

實作 2	學生代碼 (Student code):	Quest.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
	TPE-_____	Marks	27	0	5	25	0	4	8	1	9	79

表 4. 計算水樣品之 LI 值

水樣品編號 _____					
CH, mg/L CaCO ₃	TA, mg/L CaCO ₃	<i>t</i> , °C	pH	TDS, mg/L NaCl	LI
FD	FA	FT		FTDS	

理論問題 · 水平衡之校正

若 LI 值顯著偏離 0，其值須調整至 0。

假設現有一新的游泳池水樣品，進行前述之分析結果為：CH = 550 mg/L, FD = 2.31, TA = 180 mg/L, FA=2.26, *t*° = 24°C, FT = 0.6; TDS = 1000 mg/L, FTDS = 12.1, pH = 7.9, LI = 0.97

為校正水平衡，游泳池管理員在六份 200 mL 之上述水樣品中各添加 10 mL 0.0100 M 之試劑溶液：NaHCO₃, NaOH, NaHSO₄, CaCl₂, EDTA (Na₂H₂Y·2H₂O) 或 HCl，（每一份水樣品只添加其中一種試劑）。

8. 預測在此 200 mL 之水樣品中添加 10 mL 0.0100 M NaHSO₄ 試劑時是否會產生 CaSO₄ 沉澱。

注意：CaSO₄ 之溶度積常數 (K_{sp}) 為 $5 \cdot 10^{-5}$ 。假設添加上述任一試劑時都沒有 CaCO₃ 沉澱生成。

計算過程：

是否生成 CaSO₄ 沉澱 是 否

實作 2	學生代碼 (Student code):	Quest.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
	TPE-_____	Marks	27	0	5	25	0	4	8	1	9	79

9. 在下表 5 中填入添加每一種試劑至此特定水樣品中時，所造成之參數因子變化趨勢（以「+」表示數值增加，「-」表示數值減少，「0」表示數值不變。

表 5. 添加試劑所造成的參數因子及 LI 值變化

所添加之試劑	pH	FA	FD	FTDS	LI
NaHCO ₃					
NaOH					
NaHSO ₄					
CaCl ₂					
Na ₂ H ₂ Y					
HCl					

額外索取（或更換）藥品	助教簽名	扣分
_____	_____	_____
_____	_____	_____
_____	_____	_____

實作 3	學生代碼(student code):	Quest.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
	TPE-_____	Marks	3	2	0	27.5	5	0	19.5	4	1	64

實作 3：用黏度計判斷分子質量 (15 points)

黏滯係數 (viscosity coefficient) 是流體流動時所受阻力之指標，它可經由測量流體流過細毛細管之流速來決定。此特性可用(具高黏滯係數之流體流動時阻力較大)定量描述。聚合物之黏度隨其溶液濃度之增加而增加。在固定濃度時，聚合物和溶劑的親和力愈強，聚合物分子愈散開，它流動的阻力就愈大，因而黏度也愈大。

假設稀薄聚合物溶液的密度和其溶劑相同。約化黏度(reduced viscosity) η_{red} 與聚合物濃度 c (g/mL) 之關係可表示為：

$$\eta_{red} = \frac{t - t_0}{t_0 c} \quad [mL/g],$$

式中， t 和 t_0 分別為溶液和溶劑之流動時間。

約化黏度和稀薄聚合物溶液濃度的關係如下：

$$\eta_{red}(c) = [\eta] + kc,$$

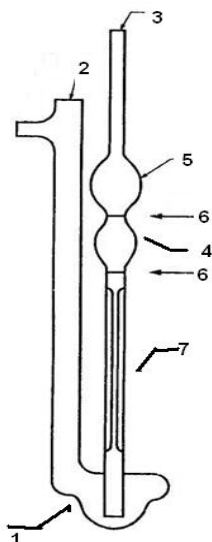
式中 k 為係數 (mL^2/g^2)， $[\eta]$ 為本質黏度(intrinsic viscosity) (mL/g)。本質黏度 $[\eta]$ ，可由約化黏度外插至聚合物濃度為零而得。

一般而言，本質黏度與聚合物莫耳質量間的關係通常可用 Mark-Kuhn-Houwink 方程式表示：

$$[\eta] = KM^a,$$

其中， K 和 a 在特定的溶劑-聚合物組合下均為常數(定溫下)。因此聚合物之莫耳質量可由 Mark-Kuhn-Houwink 方程式及實驗得到之 $[\eta]$ 和已知之 K 及 a 而得。

如何使用黏度計



- 1 - 收集區
- 2, 3 - 補充管
- 4 - 測量區
- 5 - 收集區
- 6 - 高低標記線
- 7 - 毛細管

實作 3	學生代碼(student code):	Quest.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
	TPE-_____	Marks	3	2	0	27.5	5	0	19.5	4	1	64

- 架起黏度計的方式是使(3)號管垂直，且底部(收集區(1)下方的玻管)放在鐵架的底座上。調整鐵夾的位置，盡量低一點。
- 用吸量管量取 10 mL 之待測液，由管(2)加入收集區(1)中。
- 用吸管幫浦(紅色)或橡皮吸球，從管(3)上方將液體吸入測量區(4)並達到收集區(5)中。當吸液體時，注意不能有空氣。液面凹處至少要比高處的標記線(6)高出 10 mm。
- 將碼錶歸 0，再將吸管幫浦或橡皮吸球從管(3)上方移開。此時液體會流回收集區(1)中。
- 測量流過時間：當液面流過高處的標記線(6)時，開始計時；當液面流過低處的標記線(6)時，停止計時。

注意：小心使用黏度計!! 打破無法置換!!

若真的打破，告訴助教。然後可用 25 mL 的吸量管和燒杯取代黏度計，進行你的實驗。

換聚合物樣品時，要先用一般水先沖洗黏度計，再用蒸餾水沖洗一次。不需用待測聚合物潤洗，其誤差可忽略。

你不需填滿答案處所有的空格! 只要做你認為需要得到準確結果的次數。

實驗步驟

你有 4 個聚合物的水溶液樣品(0.01 g/mL，原始液) 標示為 P1-P4，其中 3 個是聚乙烯醇(poly(vinyl alcohol))，一個樣品是部份水解的聚乙烯乙酯(poly(vinyl acetate))，大約仍有 10%沒有被水解的聚乙烯乙酯。樣品 P1-P4 的分子量如下表：

大約分子量	樣品編號
26650	P2
50850	P1
65300	P4
91900	P3

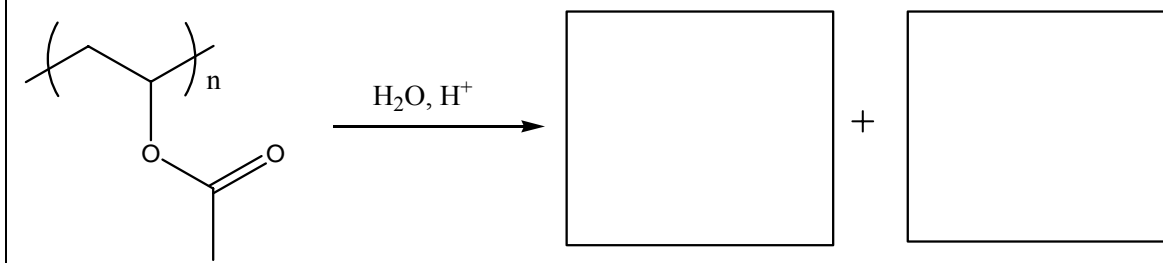
樣品 X 是聚乙烯醇，但不知其分子量。

本實作中，你需要判斷 P1-P4 樣品中，何者是部份水解的聚乙烯乙酯，並測量判斷樣品 X 的分子量。

實作 3	學生代碼(student code):	Quest.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
	TPE-_____	Marks	3	2	0	27.5	5	0	19.5	4	1	64

1. 寫出由聚乙烯乙酯水解製備聚乙烯醇的反應流程。

反應流程：



2. 選擇(在適當的格子中打勾)，判斷完全水解成聚乙烯醇和部分水解的聚乙烯乙酯，何者和水有較強的作用力，並據此比較其黏度。假設溶液的濃度和聚合物的分子量均相同。

聚乙烯醇

部分水解的聚乙烯乙酯

比較黏度：

η 聚乙烯醇 _____ η 部分水解的聚乙烯乙酯 (填入 <、>、或 \approx)

3. 測量純溶劑(蒸餾水)的流過時間，你不需要填滿下表。

你選用的數值或平均值： _____ 秒

實作 3	學生代碼(student code):	Quest.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
	TPE-_____	Marks	3	2	0	27.5	5	0	19.5	4	1	64

4. 測量 P1-P4 和 X 之原始液的流過時間。計算約化黏度(η_{red})。你不需要填滿答案處所有的空格! 只要做你認為需要得到準確結果的次數。

樣品	P2 (26650)	P1 (50850)	P4 (65300)	P3 (91900)	X
流過時間; 秒					
選用的數值 或平均值	_____ 秒	_____ 秒	_____ 秒	_____ 秒	_____ 秒
計算：					
樣品	P2 (26650)	P1 (50850)	P4 (65300)	P3 (91900)	X
原始液的約 化黏度 (η_{red}) ; mL/g					

5. 圈出 P1-P2-P3-P4 中何者是部分水解的聚乙烯乙酯。提示：考慮聚合物 P1-P4 的分子量。

P1	P2	P3	P4
----	----	----	----

不要用所圈選的聚合物進行下面的實驗。

6. 為判斷 Mark-Kuhn-Houwink 方程式中的係數，以及計算 X 之未知分子量，選用並圈出哪兩個較適合的聚乙烯醇溶液。假設測量本質黏度之絕對誤差，不會受到樣品分子量的影響。

P1	P2	P3	P4
----	----	----	----

實作 3	學生代碼(student code):	Quest.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
	TPE-_____	Marks	3	2	0	27.5	5	0	19.5	4	1	64

7. 使用適當的測量玻璃器皿，各別稀釋 3 個聚乙烯醇溶液，其中一個是未知分子量之 X 溶液，另兩個為問題 6 中你選的兩個較適合的聚乙烯醇溶液。測量各別之流過時間，並計算相對應的約化黏度 (η_{red})。計算濃度時，假設溶液的密度和純水相同。判斷各樣品的本質黏度 $[\eta]$ 。你必需將你所作的圖，和此試題本一起繳交。注意：你若要將不同的樣品作圖在同一張方格紙時，確定你每組數據均使用清楚可辨識的符號。你不需填滿答案處所有的空格。

樣品：_____					
濃度； g/mL					
原始液； mL					
水， mL					
流過時間；秒					
選用的數值或平均值；秒					
約化黏度 (η_{red})； mL/g					
Intrinsic viscosity $[\eta]$, mL/g 本質黏度 $[\eta]$, mL/g					

實作 3	學生代碼(student code):	Quest.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
	TPE-_____	Marks	3	2	0	27.5	5	0	19.5	4	1	64

樣品：_____												
濃度； g/mL												
原始液； mL												
水， mL												
流過時間；秒												
選用的數值或 平均值；秒												
約化黏度 (η_{red})； mL/g												
Intrinsic viscosity [η], mL/g 本質黏度[η], mL/g												

樣品：_____												
濃度； g/mL												
原始液； mL												
水， mL												
流過時間；秒												
選用的數值或 平均值；秒												
約化黏度 (η_{red})； mL/g												
Intrinsic viscosity [η], mL/g 本質黏度[η], mL/g												

實作 3	學生代碼(student code):	Quest.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
	TPE-_____	Marks	3	2	0	27.5	5	0	19.5	4	1	64

實驗數據總表(只要填入測量值)

樣品	P__	P__	X
濃度 ; g/mL:	0.01	0.01	0.01
約化黏度 (η_{red}) ; mL/g			
第一個稀釋溶液濃度 ; g/mL			
η_{red} , mL/g			
第二個稀釋溶液濃度 ; g/mL			
η_{red} , mL/g			
第三個稀釋溶液濃度 ; g/mL			
η_{red} , mL/g			
第四個稀釋溶液濃度 ; g/mL			
η_{red} , mL/g			
第五個稀釋溶液濃度 ; g/mL			
η_{red} , mL/g			

8. 寫出你要決定 K 和 α 的公式之形式(不需數值)。

導出聚乙烯醇水溶液的 K 和 α 值。

$K = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mL/g}$	$\alpha = \underline{\hspace{2cm}}$
---	-------------------------------------

實作 3	學生代碼(student code):	Quest.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
	TPE-_____	Marks	3	2	0	27.5	5	0	19.5	4	1	64

9. 使用得出的的 K 和 α 值，以及 X 溶液的本質黏度 $[\eta]$ ，計算 X 的分子量。若你沒有得到 K 和 α 值，用 $K = 0.1 \text{ mL/g}$ 和 $\alpha = 0.5$ 作計算。

計算過程

$M(X) = \underline{\hspace{2cm}}$

額外索取(或更換)藥品	助教簽名	扣分
打破黏度計 _____ _____ _____	_____ _____ _____	<u>0</u> _____ _____

IUPAC Periodic Table of the Elements

1 H hydrogen [1.007; 1.009]																	18 He helium 4.003															
3 Li lithium [6.938; 6.997]	4 Be beryllium 9.012	Key: atomic number Symbol name standard atomic weight										13 B boron [10.80; 10.83]	14 C carbon [12.00; 12.02]	15 N nitrogen [14.00; 14.01]	16 O oxygen [15.99; 16.00]	17 F fluorine 19.00	10 Ne neon 20.18															
11 Na sodium 22.99	12 Mg magnesium 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al aluminium 26.98	14 Si silicon [28.08; 28.09]	15 P phosphorus 30.97	16 S sulfur [32.05; 32.08]	17 Cl chlorine [35.44; 35.46]	18 Ar argon 39.95															
19 K potassium 39.10	20 Ca calcium 40.08	21 Sc scandium 44.96	22 Ti titanium 47.87	23 V vanadium 50.94	24 Cr chromium 52.00	25 Mn manganese 54.94	26 Fe iron 55.85	27 Co cobalt 58.93	28 Ni nickel 58.69	29 Cu copper 63.55	30 Zn zinc 65.38(2)	31 Ga gallium 69.72	32 Ge germanium 72.63	33 As arsenic 74.92	34 Se selenium 78.96(3)	35 Br bromine 79.90	36 Kr krypton 83.80															
37 Rb rubidium 85.47	38 Sr strontium 87.62	39 Y yttrium 88.91	40 Zr zirconium 91.22	41 Nb niobium 92.91	42 Mo molybdenum 95.96(2)	43 Tc technetium	44 Ru ruthenium 101.1	45 Rh rhodium 102.9	46 Pd palladium 106.4	47 Ag silver 107.9	48 Cd cadmium 112.4	49 In indium 114.8	50 Sn tin 118.7	51 Sb antimony 121.8	52 Te tellurium 127.6	53 I iodine 126.9	54 Xe xenon 131.3															
55 Cs caesium 132.9	56 Ba barium 137.3	57-71 lanthanoids	72 Hf hafnium 178.5	73 Ta tantalum 180.9	74 W tungsten 183.8	75 Re rhenium 186.2	76 Os osmium 190.2	77 Ir iridium 192.2	78 Pt platinum 195.1	79 Au gold 197.0	80 Hg mercury 200.6	81 Tl thallium [204.3; 204.4]	82 Pb lead 207.2	83 Bi bismuth 209.0	84 Po polonium	85 At astatine	86 Rn radon															
87 Fr francium	88 Ra radium	89-103 actinoids	104 Rf rutherfordium	105 Db dubnium	106 Sg seaborgium	107 Bh bohrium	108 Hs hassium	109 Mt meitnerium	110 Ds darmstadtium	111 Rg roentgenium	112 Cn copernicium		114 Fl flerovium		116 Lv livermorium																	
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <tr> <td>57 La lanthanum 138.9</td> <td>58 Ce cerium 140.1</td> <td>59 Pr praseodymium 140.9</td> <td>60 Nd neodymium 144.2</td> <td>61 Pm promethium</td> <td>62 Sm samarium 150.4</td> <td>63 Eu europium 152.0</td> <td>64 Gd gadolinium 157.3</td> <td>65 Tb terbium 158.9</td> <td>66 Dy dysprosium 162.5</td> <td>67 Ho holmium 164.9</td> <td>68 Er erbium 167.3</td> <td>69 Tm thulium 168.9</td> <td>70 Yb ytterbium 173.1</td> <td>71 Lu lutetium 175.0</td> </tr> </table>																		57 La lanthanum 138.9	58 Ce cerium 140.1	59 Pr praseodymium 140.9	60 Nd neodymium 144.2	61 Pm promethium	62 Sm samarium 150.4	63 Eu europium 152.0	64 Gd gadolinium 157.3	65 Tb terbium 158.9	66 Dy dysprosium 162.5	67 Ho holmium 164.9	68 Er erbium 167.3	69 Tm thulium 168.9	70 Yb ytterbium 173.1	71 Lu lutetium 175.0
57 La lanthanum 138.9	58 Ce cerium 140.1	59 Pr praseodymium 140.9	60 Nd neodymium 144.2	61 Pm promethium	62 Sm samarium 150.4	63 Eu europium 152.0	64 Gd gadolinium 157.3	65 Tb terbium 158.9	66 Dy dysprosium 162.5	67 Ho holmium 164.9	68 Er erbium 167.3	69 Tm thulium 168.9	70 Yb ytterbium 173.1	71 Lu lutetium 175.0																		
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <tr> <td>89 Ac actinium</td> <td>90 Th thorium 232.0</td> <td>91 Pa protactinium 231.0</td> <td>92 U uranium 238.0</td> <td>93 Np neptunium</td> <td>94 Pu plutonium</td> <td>95 Am americium</td> <td>96 Cm curium</td> <td>97 Bk berkelium</td> <td>98 Cf californium</td> <td>99 Es einsteinium</td> <td>100 Fm fermium</td> <td>101 Md mendelevium</td> <td>102 No nobelium</td> <td>103 Lr lawrencium</td> </tr> </table>																		89 Ac actinium	90 Th thorium 232.0	91 Pa protactinium 231.0	92 U uranium 238.0	93 Np neptunium	94 Pu plutonium	95 Am americium	96 Cm curium	97 Bk berkelium	98 Cf californium	99 Es einsteinium	100 Fm fermium	101 Md mendelevium	102 No nobelium	103 Lr lawrencium
89 Ac actinium	90 Th thorium 232.0	91 Pa protactinium 231.0	92 U uranium 238.0	93 Np neptunium	94 Pu plutonium	95 Am americium	96 Cm curium	97 Bk berkelium	98 Cf californium	99 Es einsteinium	100 Fm fermium	101 Md mendelevium	102 No nobelium	103 Lr lawrencium																		