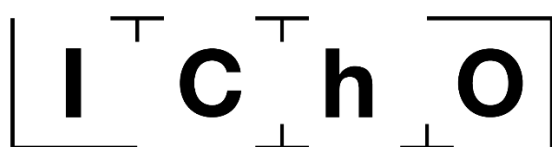


實作試題



**51st — International
Chemistry Olympiad
France — Paris — 2019**

一起玩科學！

2019-07-24



MINISTÈRE
DE L'ÉDUCATION
NATIONALE ET
DE LA JEUNESSE

MINISTÈRE
DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR,
DE LA RECHERCHE
ET DE L'INNOVATION

通則

- 本實作試題共有 29 頁。
- 實驗操作前，當 **Read (審題)** 命令下達後，立刻開始**審題**，有 **15** 分鐘的時間，只能讀，**禁止作答或使用計算機**。
- 在 **Start (開始)**命令下達後，立即開始實作，實作考試時間共 **5** 小時。
- 可自由決定實驗順序，但**建議從實作 1【P1】開始**。
- 所有結果和答案，必須用**筆清楚地寫在答案卷的指定作答區內**。寫在作答區之外的答案均不計分。
- 如果要計算或打草稿，可利用試卷背面，但**謹記，指定作答區之外的答案均不計分**。
- 為釐清題意，可以主動要求提供英文版的實作題。
- 若需要離開實驗室（例如：上廁所、喝水或吃零食），請舉對應的牌，告知監考老師，他會協助你，或者跟在旁邊。
- 為公平起見，實驗桌上方若有層板請勿使用。
- 你必須**遵守 IChO 宣示的安全規則**。若違規，監考老師只給一次警告，若再有任何違規，將取消實作資格，實作總成績以 **0** 分計。
- 除非特別註明，實驗的藥品或器材**可以補充或更換一次**。之後，每填充或更換一次，會從你的實作總分 **40** 分中扣掉 **1** 分。
- 監考老師在下達 **Stop (停止)**命令前的 **30** 分鐘會提醒大家。
- 當 **Stop (停止)**命令下達時，必須立即停止操作與作答。繼續超過 **1** 分鐘以上，你的實作成績無效。
- 當 **Stop (停止)**命令下達後，監考人員會在你的試卷上簽名。在你和監考人員都簽名後，將題本放入信封袋中，連同你的產物和 **TLC** 片一併送去評分。

實驗室安全守則

- 你必須穿著實驗衣並扣好扣子。鞋襪必須完全覆蓋腳面及腳跟。
- 必須全程佩戴安全眼鏡或眼鏡，不可戴隱形眼鏡。
- 禁止在實驗室內飲食、嚼口香糖。
- 只能在實驗指定區域內操作，並保持實驗桌和公共桌的整潔。
- 禁止操作未經授權的實驗，亦禁止擅自修改實驗。
- 用安全吸球操作吸量管或移液管，禁止用嘴。
- 若打破玻璃器皿或濺出藥品，必須立即清理桌面及地板。
- 廢棄物必須妥善處理，以防止污染或傷害。無毒性的水溶性或混合廢液倒入水槽。其他實驗廢棄物，必須丟棄有相關標示的加蓋容器中。

常數與公式

這些實驗中，我們假設所有水中物種的活性(有效濃度)與其濃度(以 mol/L 表示)相當接近。為了簡化公式，標準濃度 C^0 相當於 1 mol/L 在此被省略了。

亞佛加厥常數 Avogadro's constant:	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
通用氣體常數 Universal gas constant:	$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
標準壓力 Standard pressure:	$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
大氣壓力 Atmospheric pressure:	$P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
攝氏零度 Zero of the Celsius scale:	273.15 K
法拉第常數 Faraday constant:	$F = 9.649 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
瓦特 Watt:	$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
千瓦小時 Kilowatt hour:	$1 \text{ kWh} = 3.6 \cdot 10^6 \text{ J}$
普朗克常數 Planck constant:	$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
真空中的光速 Speed of light in vacuum:	$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
基本電荷 Elementary charge:	$e = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
電功率 Electrical power:	$P = \Delta E \times I$
電能效率 Power efficiency:	$\eta = P_{\text{obtained}} / P_{\text{applied}}$
普朗克-愛因斯坦關係式 Planck-Einstein relation:	$E = hc/\lambda$
理想氣體方程式 Ideal gas equation:	$pV = nRT$
吉布斯自由能 Gibbs free energy:	$G = H - TS$
	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$
	$\Delta_r G^\circ = -n F E_{\text{cell}}^\circ$
反應 $a \text{ A(aq)} + b \text{ B(aq)} = c \text{ C(aq)} + d \text{ D(aq)}$ 的反應商 Reaction quotient Q for a reaction	$Q = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$
韓德森方程式 Henderson-Hasselbalch equation:	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$
奈斯特方程式， Q 為還原半反應的反應商 Nernst-Peterson equation: where Q is the reaction quotient of the reduction half-reaction	$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$ at $T = 298 \text{ K}$, $\frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0.059 \text{ V}$
比爾定律 Beer-Lambert law:	$A = \epsilon lc$
反應速率積分式 Rate laws in integrated form:	
零級反應- Zero order:	$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$
一級反應- First order:	$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$
二級反應- Second order:	$1/[\text{A}] = 1/[\text{A}]_0 + kt$
一級反應半生期 Half-life for a first order process:	$t_{1/2} = \ln 2/k$
數目平均莫耳質量 Number average molar mass M_n :	$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$
反應速率積分定律式 Rate laws in integrated form:	$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$
多分散指數 Polydispersity index I_p :	$I_p = \frac{M_w}{M_n}$

注意：莫耳濃度的單位是“M”或“mole L⁻¹”

$$1 \text{ M} = 1 \text{ mol L}^{-1}$$

$$1 \text{ mM} = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$1 \text{ }\mu\text{M} = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

週期表

1 H 1.008																	18 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -



GHS 危險標示的定義

有關實作藥品的 GHS 危險標示 (H-項目) 意義如下：

物理性危害	Physical hazards
H225 極易燃液體和蒸氣。	H225 Highly flammable liquid and vapor.
H226 易燃液體和蒸氣。	H226 Flammable liquid and vapor.
H228 易燃固體。	H228 Flammable solid.
H271 可能引起火災或爆炸；強氧化劑。	H271 May cause fire or explosion; strong oxidizer.
H272 可能會加劇火勢；氧化劑。	H272 May intensify fire; oxidizer.
H290 可能腐蝕金屬。	H290 May be corrosive to metals.
健康危害	Health hazards
H301 吞食中毒。	H301 Toxic if swallowed.
H302 吞食有害。	H302 Harmful if swallowed.
H304 吞食並進入呼吸道可能致命。	H304 May be fatal if swallowed and enters airways.
H311 接觸皮膚會中毒。	H311 Toxic in contact with skin.
H312 接觸皮膚有害。	H312 Harmful in contact with skin.
H314 造成嚴重的皮膚灼傷和眼睛損傷。	H314 Causes severe skin burns and eye damage.
H315 刺激皮膚。	H315 Causes skin irritation.
H317 可能引起皮膚過敏。	H317 May cause an allergic skin reaction.
H318 嚴重損傷眼睛。	H318 Causes serious eye damage.
H319 嚴重刺激眼睛。	H319 Causes serious eye irritation.
H331 吸入會中毒。	H331 Toxic if inhaled.
H332 吸入有害。	H332 Harmful if inhaled.
H333 吸入可能有害。	H333 May be harmful if inhaled.
H334 吸入可能導致過敏、哮喘或呼吸困難。	H334 May cause allergy or asthma symptoms or breathing difficulties if inhaled.
H335 可能刺激呼吸道。	H335 May cause respiratory irritation.
H336 可能嗜睡或頭暈。	H336 May cause drowsiness or dizziness.
H351 可能致癌。	H351 Suspected of causing cancer.
H361 可能損害生育能力或傷及的孕兒。	H361 Suspected of damaging fertility or the unborn child.
H371 可能對器官造成傷害。	H371 May cause damage to organs.
H372 長期或反覆接觸會傷害器官。	H372 Causes damage to organs through prolonged or repeated exposure.
H373 長期或反覆接觸可能傷害器官。	H373 May cause damage to organs through prolonged or repeated exposure.
環境危害	Environmental hazards
H400 對水中生物毒性極大。	H400 Very toxic to aquatic life.
H402 對水中生物有害。	H402 Harmful to aquatic life.
H410 對水中生物毒性極大並持續影響。	H410 Very toxic to aquatic life with long-lasting effects.
H411 對水中生物有毒並持續影響。	H411 Toxic to aquatic life with long-lasting effects.
H412 對水中生物有害並持續影響。	H412 Harmful to aquatic life with long-lasting effects.

藥品

所有實驗均可使用

藥品 Chemicals	標示為 Labeled as	GHS 危險標示 GHS hazard statements
去離子水 Deionized water in: - 裝於洗瓶 (實驗桌上) Wash bottle (bench) - 裝於塑膠瓶內(實驗桌上) Plastic bottle (bench) - 裝於塑膠桶內 (排煙櫃) Plastic canister (hood)	Deionized Water	無害 Not hazardous
乙醇裝於洗瓶內 Ethanol, in a wash bottle	Ethanol	H225, H319
白酒樣品，共 300 毫升裝於琥珀色塑膠瓶內 Sample of white wine, 300 mL in amber plastic bottle	Wine sample	H225, H319

實作 P1 (For problem P1)

藥品 Chemicals	標示為 Labeled as	GHS 危險標示 GHS hazard statements
4-硝基苯甲醛，1.51 克裝於棕色玻璃瓶內 4-nitrobenzaldehyde, 1.51 g in amber glass vial	4-nitrobenzaldehyde	H317, H319
展開液 A，20 毫升裝於玻璃瓶內 Eluent A, 20 mL in glass vial	Eluent A	H225, H290, H304, H314, H319, H336, H410
展開液 B，20 毫升裝於玻璃瓶內 Eluent B, 20 mL in glass vial	Eluent B	H225, H290, H304, H314, H319, H336, H410
Oxone [®] (過硫酸氫鉀製劑 potassium peroxymonosulfate salt)，7.87 克裝於塑膠瓶中 Oxone [®] (potassium peroxymonosulfate salt), 7.87 g in plastic bottle	Oxone [®]	H314
用於 TLC 的 4-硝基苯甲醛樣品 Sample of 4-nitrobenzaldehyde for TLC	TLC standard	H317, H319

實作 P2 (For problem P2)

藥品 Chemicals	標示為 Labeled as	GHS 危險標示 GHS hazard statements
1 M 硫氰酸鉀(potassium thiocyanate)溶液，20 毫升裝於塑膠瓶中 1 M potassium thiocyanate solution, 20 mL in plastic bottle	KSCN 1 M	H302+H312+H332, H412
0.00200 M 硫氰酸鉀(potassium thiocyanate)溶液，60 毫升裝於塑膠瓶中 0.00200 M potassium thiocyanate solution, 60 mL in plastic bottle	KSCN 0.00200 M	無害 Not hazardous
1 M 過氯酸(perchloric acid)溶液，10 毫升裝於塑膠瓶中 1 M perchloric acid solution, 10 mL in plastic bottle	HClO₄	H290, H315, H319
0.00200 M Fe(III) 溶液，80 毫升裝於塑膠瓶中 0.00200 M iron(III) solution, 80 mL in plastic bottle	Fe(III) 0.00200 M	無害 Not hazardous
0.000200 M Fe(III) 溶液，80 毫升裝於塑膠瓶中 0.000200 M iron(III) solution, 80 mL in plastic bottle	Fe(III) 0.000200 M	無害 Not hazardous
0.3% 過氧化氫(hydrogen peroxide)溶液，3 毫升裝於琥珀色玻璃瓶內 0.3% hydrogen peroxide solution, 3 mL in amber glass bottle	H₂O₂	無害 Not hazardous

實作 P3 (For problem P3)

藥品 Chemicals	標示為 Labeled as	GHS 危險標示 GHS hazard statements
0.01 M 碘(iodine)溶液，200 毫升裝於棕色塑膠瓶中 0.01 M iodine solution, 200 mL in brown plastic bottle	I₂	H372
0.03 M 硫代硫酸鈉(sodium thiosulfate)溶液，80 毫升裝於塑膠瓶中 0.03 M sodium thiosulfate solution, 200 mL in plastic bottle	Na₂S₂O₃	無害 Not hazardous
1 M 氫氧化鈉(NaOH)溶液，55 毫升裝於塑膠瓶中 1 M NaOH solution, 55 mL in plastic bottle	NaOH	H290, H314
2.5 M 硫酸(sulfuric acid)溶液，80 毫升裝於塑膠瓶中 2.5 M sulfuric acid solution, 80 mL in plastic bottle	H₂SO₄	H290, H315, H319
0.5 M 碘化鉀(potassium iodide)溶液，25 毫升裝於塑膠瓶中 0.5 M potassium iodide solution, 25 mL in plastic bottle	KI	H372
碘酸鉀(potassium iodate)，大約 100 毫克 (實際重量寫在標籤上)裝於玻璃瓶中 Potassium iodate, <i>ca</i> 100 mg (exact mass written on the label), in glass vial	KIO₃	H272, H315, H319, H335
澱粉水溶液，25 毫升裝於塑膠瓶中 Starch solution, 25 mL in plastic bottle	Starch	無害 Not hazardous

器材

所有實驗均可使用

個人器材 Personal equipment	數量 Quantity
安全吸球 Pipette filler bulb	1
安全護目鏡 Safety goggles	1
1 升有機廢物塑膠瓶，標有“有機廢物 Organic waste”字樣 1 L plastic bottle for organic waste, labeled “Organic waste”	1
紙巾 Paper towels	15 張 sheets
精密拭紙 Precision wipers	30 張 sheets
刮勺（大）Spatula (large)	1
刮勺（小）Spatula (small)	1
秒錶 Stopwatch	1
鉛筆 Pencil	1
橡皮擦 Eraser	1
黑筆 Black pen	1
馬克筆用於玻璃器皿上 Felt-tip pen for glassware	1
尺 Ruler	1

共用器材 Shared equipment	數量 Quantity
用於觀察 TLC 的紫外燈 UV lamp for TLC visualization	每實驗室兩座 2 per lab
光度計 Colorimeter	每實驗室五座 5 per lab
手套 Gloves	各種大小，請跟實驗助教索取 All sizes (S, M, L, XL) available upon request to a lab assistant
冰桶 Ice bucket	每實驗一個 1 per lab

實作 P1 (For problem P1)

Personal equipment	Quantity
實驗支架包含 Laboratory stand with:	1
- 小鐵夾 Clamp holder with small clamp	2
- 大鐵夾 Clamp holder with large clamp	1
100 毫升磨口錐形瓶 Erlenmeyer flask with ground joint, 100 mL	1
50 毫升磨口錐形瓶 Erlenmeyer flask with ground joint, 50 mL	1
迴流冷凝管 Reflux condenser	1
加熱攪拌器 Hotplate stirrer	1
透明玻璃盆 Crystallizing dish	1
磁力攪拌子 Magnetic stirring bar	1
抽濾瓶 Suction flask	1
帶橡膠適配器的布氏漏斗 Büchner funnel with rubber adapter	1

3 張濾紙裝於拉鍊袋裡 Zipped bag with 3 pieces of filter paper	1
培養皿 (內有毛細管) Petri dish	1
TLC 展開槽，標記為 “TLC elution chamber” TLC elution chamber, labeled “ TLC elution chamber ”	1
夾鏈袋內有 3 個 TLC 片（帶螢光指示劑），並標有學生編號 Zipped bag with 3 TLC plates (with fluorescence indicator), labeled with Student Code	1
點 TLC 片的毛細管（在培養皿中）TLC graduated spotters (in the Petri dish)	4
塑料鑷子 Plastic tweezers	1
玻璃棒 Glass rod	1
25 毫升量筒 Graduated cylinder, 25 mL	1
150 毫升燒杯，Beaker, 150 mL	2
塑膠漏斗 Plastic powder funnel	1
拋棄式塑膠吸管 Disposable plastic pipette	2
有蓋子的 1.5 毫升棕色玻璃瓶用於裝 TLC 樣品，分別標示為 C 和 R Amber glass vial, for TLC sample, 1.5 mL, with stopper, labeled C and R	2
標示有學生代碼，事先秤量過的棕色含蓋 10 毫升玻璃瓶 Pre-weighed amber glass vial, 10 mL, with stopper, labeled with Student Code	1
攪拌子磁力棒 Magnetic stirring bar retriever	1

實作 P2 (For problem P2)

Personal equipment	Quantity
10 毫升移液管，Volumetric pipette, 10 mL	1
10 毫升刻度吸量管，Graduated pipette, 10 mL	3
5 毫升刻度吸量管，Graduated pipette, 5 mL	3
試管架 Test tube stand	1
試管 Test tube	15
試管塞 Test tube stopper	7
光析管，光徑長度 1.0 公分 Colorimeter cuvette, path length 1.0 cm	2
100 毫升燒杯，Beaker, 100 mL	2
拋棄式塑膠滴管 Disposable plastic pipette	15

實作 P3 (For problem P3)

Personal equipment	Quantity
帶滴定管夾的實驗支架 Laboratory stand with burette clamp	1
25 毫升滴定管, Burette, 25 mL	1
玻璃移液漏斗 Glass transfer funnel	1
100 毫升錐形瓶, Erlenmeyer flask, 100 mL	3
250 毫升錐形瓶, Erlenmeyer flask, 250 mL	3
150 毫升燒杯 Beaker, 150 mL	1
100 毫升燒杯 Beaker, 100 mL	2
100 毫升帶塞子容量瓶, Volumetric flask, 100 mL, with stopper	1
50 毫升移液管, Volumetric pipette, 50 mL	1
25 毫升移液管 Volumetric pipette, 25 mL	1
20 毫升移液管 Volumetric pipette, 20 mL	1
25 毫升量筒, Graduated cylinder, 25 mL	1
10 毫升量筒 Graduated cylinder, 10 mL	1
5 毫升量筒 Graduated cylinder, 5 mL	1
拋棄式塑膠滴管 Disposable plastic pipette	3
封口膜 Parafilm	20 sheets

實作 P1 佔總分 13%	問題	產率	純度	TLC	P1.1	P1.2	合計
	配分	12	12	8	2	3	37
	得分						

問題一 使用綠色化學的方式來操作 4-硝基苯甲醛的氧化反應

過去幾十年來，為了要減少產生危險的廢棄物，化學家不斷嘗試在氧化過程中使用比較友善的試劑或方法來取代有害的試劑。針對上述目標，本問題是使用過氧硫酸氫鉀 (potassium peroxomonosulfate) 來作為氧化劑，因為反應完畢後只會產生無毒且無污染的硫酸鹽。而含有過氧硫酸氫鉀的試劑在商業上被稱為 Oxone。

更進一步來說，因為本反應是在水與乙醇的溶劑系統中進行，此系統可被歸類屬於綠色溶劑 (green solvents)。

本實驗中，你的任務是將 4-硝基苯甲醛 (4-nitrobenzaldehyde) 進行氧化反應，之後再將反應後的粗產物進行再結晶以提高純度。接著使用薄層色層分析片 (TLC 片)，將粗產物和再結晶產物於不同的展開液 (eluent) 中進行薄層色層分析 (TLC) 以確認它們的純度。

注意：含乙醇的廢液及展開液必須倒入貼有“有機廢液” (Organic waste) 的瓶中。

實驗步驟

第 I 部分 4-硝基苯甲醛 (4-nitrobenzaldehyde) 的氧化反應

1. 在燒杯中混合 20 mL 的去離子水及 5 mL 的乙醇。
2. 將攪拌子放入 100 mL 的磨口錐形瓶中。
3. 利用塑膠漏斗，將事先秤好的 1.51 克的 4-硝基苯甲醛移入錐形瓶，加入上述步驟 1 全部的乙醇水溶液。用小鐵夾夾住錐形瓶並固定在鐵架及加熱攪拌器上後，開始攪拌混合溶液。之後利用塑膠漏斗，再加入事先秤好的 7.87 克的 Oxone。
4. 如圖 1 所示，裝好迴流冷凝管 (reflux condenser)，並調整錐形瓶至適當的位置。舉起 HELP 卡片，此時助教會過來打開冷卻水及加熱攪拌器。
5. 以緩和迴流 (大約是每秒鐘滴下 1 滴溶劑的速度) 方式加熱溶液攪拌迴流 45 分鐘。加熱攪拌器的記號應可以維持所需的迴流狀態，必要時可自行微調。

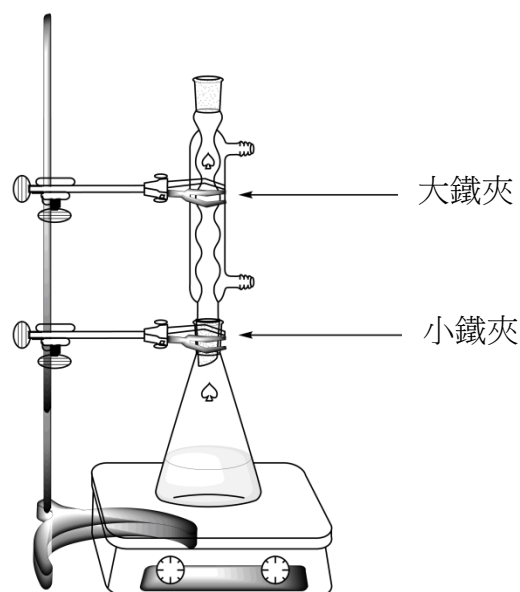


圖 1. 迴流裝置

6. **關掉**加熱攪拌器並**移走**，讓反應後的混合液在空氣中冷卻 10 分鐘。再將錐形瓶**置入**含有冰水的透明的玻璃盆內冰浴冷卻並**靜置** 10 分鐘。

7. 使用布氏漏斗、濾紙、抽濾瓶及小鐵夾和鐵架，**裝好**真空抽濾裝置，如圖 2 所示。**舉起** HELP 卡片，此時助教會來檢查或示範。

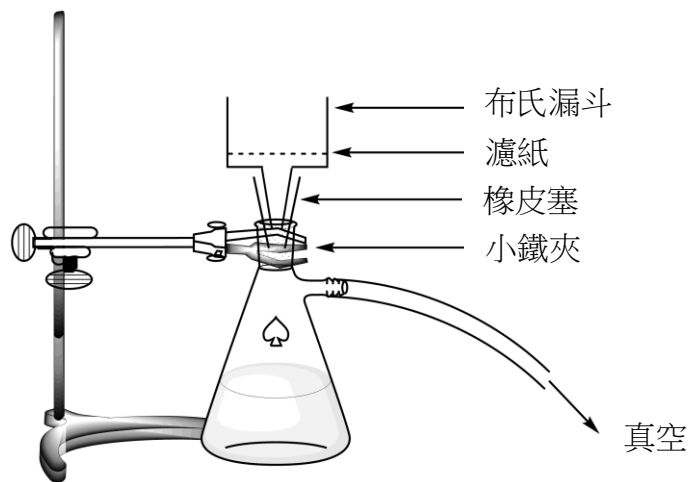


圖 2. 真空抽濾裝置

8. 以去離子水**潤濕**濾紙，並**確認**濾紙已完全覆蓋住布氏漏斗上的所有孔洞。

9. **利用**真空抽濾，將已析出粗產物的懸浮液**倒入**布氏漏斗中。每次以 20 mL 的去離子水徹底地**清洗**產物，至少 4 次(4 × 20 mL)。

10. **持續**真空抽濾 5 分鐘，以濾乾產物。**拔掉**抽氣管，再**使用**小刮勺的尖端處從濾紙上刮取微量的產物，放入**標示 C**的棕色樣品瓶中，**關緊**瓶蓋以**留作**第 III 部分的實驗使用。

11. 將濾紙上所有剩餘的固體全部**移入**至 50 mL 的磨口錐形瓶內。

12. 將濾液**倒入**有機廢液(Organic waste)瓶，用酒精及水徹底**清洗**布氏漏斗和抽濾瓶以利後續使用，將酒精和水的洗滌液皆**倒入**有機廢液瓶中。

第 II 部分 產物的再結晶

1. 在燒杯中**混合** 9 mL 去離子水和 21 mL 乙醇。

2. 加入少量上述步驟 1 的溶液至含有粗產物的 50 mL 磨口錐形瓶內，重新**裝置**如圖 1 的迴流加熱裝置，**進行再結晶**。**舉起**你的 HELP 卡片，此時助教會過來打開冷卻水及加熱攪拌器。在此過程中，若需要使用更多的溶劑來恰好溶解粗產物，可由冷凝管上方慢慢**加入**。

3. 靜置一段時間後，待產物完全析出。按前述第 I 部分步驟 7~10 收集固體。再**使用**小刮勺的尖端處從濾紙上刮取微量的產物，放入**標示 R**的棕色樣品瓶中，**關緊**瓶蓋以**留作**第 III 部分的實驗使用。

- 將濾紙上已純化的固體全部移入貼有你的學生編號 (TPE_4) 的樣品瓶中，蓋緊瓶蓋。
- 將濾液倒入有機廢液(Organic waste)瓶中；舉起HELP 卡片，助教會來關掉冷凝水。

第 III 部分 使用 TLC 片進行薄層色層分析

- 準備好展開槽 (TLC elution chamber)。在展開槽加入約 0.5 公分高的展開液 A (Eluent A)，並用培養皿覆蓋住展開槽 (取用培養皿時請小心，因為內部裝有 4 支毛細管，極容易掉至地上)，讓展開槽中充滿展開液的飽和蒸氣。
- 準備分析你的樣品。你將有一個標示 **TLC standard**(含有 4-硝基苯甲醛)的標準品，當此標準品點在 TLC 片時，將它標記為 **S**；同時在 C 瓶和 R 瓶各加入約 1 mL 的乙醇，使固體樣品溶解。
- 準備你的 TLC 片。使用鉛筆及直尺輕描下方的起始線及上方的終止線 (高度約 1 cm)，如圖 3 所示，並標示三個樣品的位置點，分別為 **S**、**C**(粗產物)和 **R**(再結晶後的產物)。在 TLC 片的左上角寫下你的學生編號 (TPE_4)，同時在右上角寫下你所使用的展開液種類 (**Eluent A** 或 **Eluent B**)。用三支毛細管分別將樣品 **S**、**C** 及 **R** 點在TLC 片上。

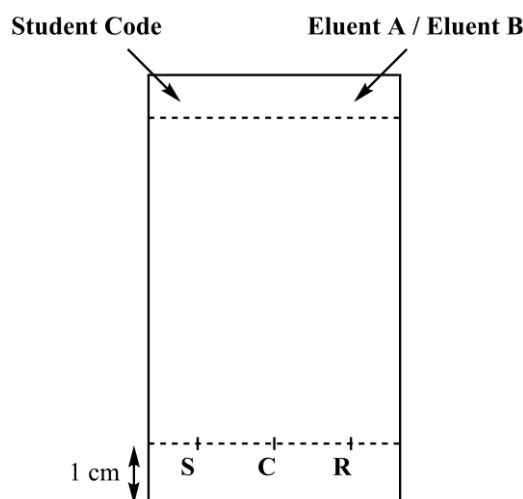
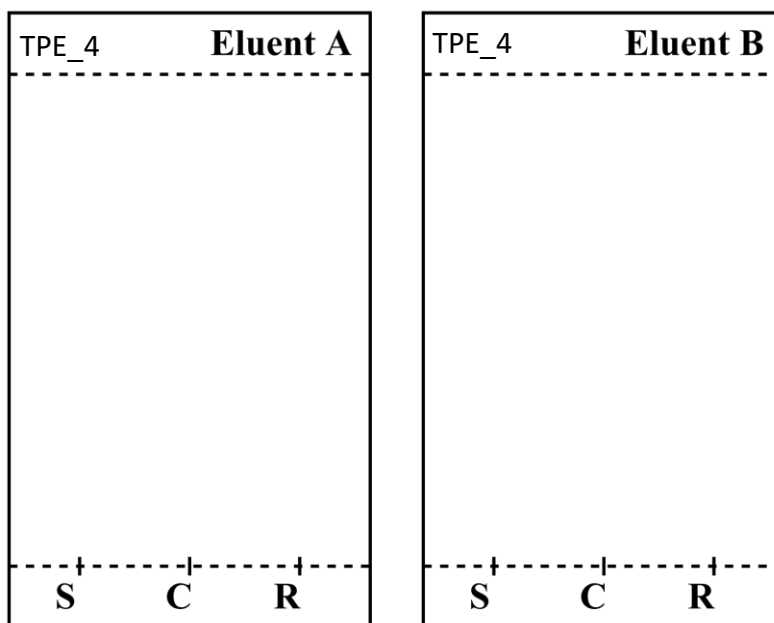


圖 3 TLC 片的準備

- 進行 TLC 分析。使用鑷子將 TLC 片快速放入展開槽中，並立即蓋上培養皿。當展開液上升至 TLC 片上端終止線時，使用鑷子立即取出TLC 片，於空氣中靜置乾燥。
- TLC 片顯影。將 TLC 片放置在位於公用區的紫外光燈(UV lamp)下，用鉛筆圈畫出所有能看得到的斑點(spots)。
- 將展開槽內的展開液 A 倒入有機廢液 (Organic waste) 瓶中。
- 使用展開液 B (eluent B)重複上述 1, 3, 4, 5 及 6 的步驟。
- 將兩片 TLC 片放入貼有你的學生編號 (TPE_4) 的夾鏈袋內。

你的 TLC 分析結果(依據你的實驗結果**完成**此部分)，你可以將所觀察到的結果描繪到下方的 TLC 片示意圖上，這可以幫助你回答下列相關的問題，但此部分不會計分。



實驗結束，監考人員將會收取下列物品：

- 貼有你的學生編號 (TPE_4) 並裝有你的再結晶產物的玻璃瓶
- 貼有你的學生編號 (TPE_4) 的夾鏈袋，裡面裝有兩片 TLC 片(A 及 B)

收取物品(Submitted items)

- 再結晶產物(Recrystallized product)
- TLC 片 A
- TLC 片 B

簽名 Signatures

學生 Student

監考人員 Lab Supervisor

問題

1. 畫出由 4-硝基苯甲醛與 Oxone 進行氧化反應後的最終有機產物的結構式。

2. 依據你的 TLC 分析結果，回答下列問題：

- 對此實驗過程而言，使用哪一種展開液的效果較佳？

A

B

- 粗產物(C)含有少量 4-硝基苯甲醛

有 (True)

沒有 (False)

- 再結晶後的產物(R) 含有少量 4-硝基苯甲醛

有 (True)

沒有 (False)

實作 P2 佔總分 14%	問題	校正 Calibration	測定鐵 Iron determination	P2.1	P2.2	P2.3	化學組成 Stoichiometry determination	P2.4	P2.5	合計
	配分	10	6	3	4	3	9	3	2	40
	得分									

實作 P2. 酒中鐵的含量

鐵是天然可在酒中存在的元素。當鐵的濃度超過 10 至 15 mg/L 時，Fe(II)會被氧化為 Fe(III)導致酒的品質因產生沉澱而變差。因此在酒的釀造過程中需評估酒中鐵的含量。

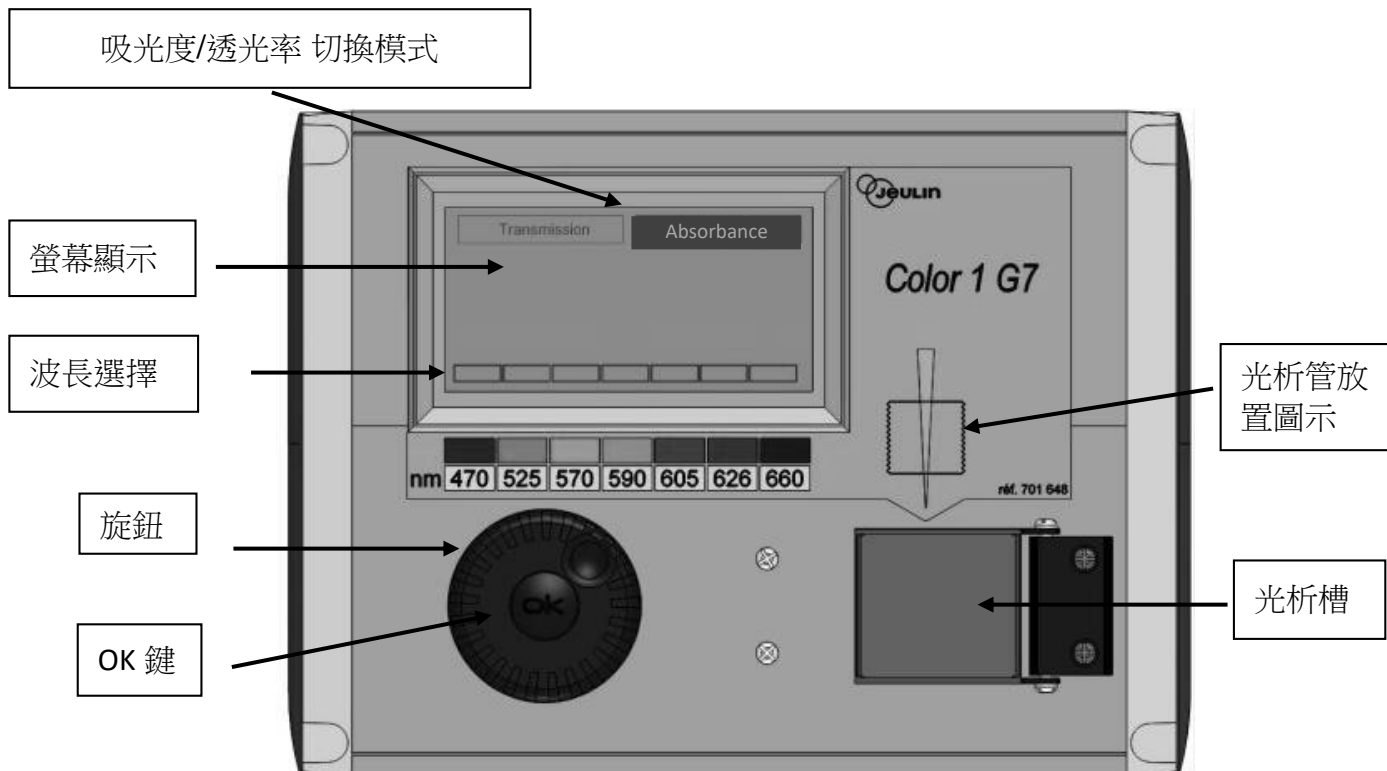
由於含鐵物種濃度極低，可利用光譜法測定 Fe(III)和硫氰酸根離子(SCN⁻)所形成的有色錯合物以定量鐵的含量。

本題是利用光譜法測定白酒中鐵的濃度，並決定 Fe(III)- 硫氰酸根錯合物的化學式。

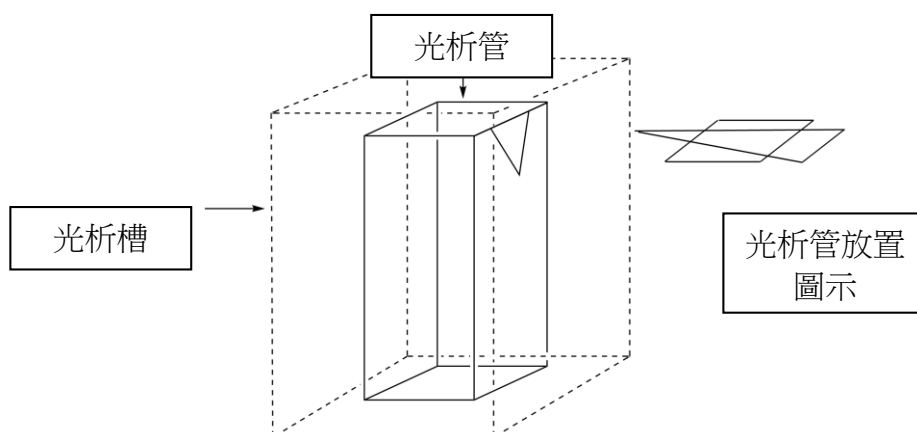
警告

- 在本題中，大會提供你二種不同濃度的 Fe(III) 溶液，和二種不同濃度的硫氰酸鉀溶液。要非常小心不要搞混。
- 當準備進行光譜測定時，必須在加入硫氰酸根一小時內完成吸光度測量記錄。
- 當你需要光度計時，舉起 HELP 牌卡，助教就會分配給你一台光度計並將該儀器號碼記錄在你的答案卷上，你就有使用這台光度計 15 分鐘的專屬權。當你完成測定或 15 分鐘已到，助教就會收回光度計。若你要使用時沒有空機，就會被放入等待名單中。
- 光度計的使用說明在下一頁
- 本題最多可使用三次光度計

光度計使用說明



- 光度計插電
- 確認“吸光度(Absorbance)”已顯示。若未顯示，則轉動旋鈕直至螢幕虛線框框在“Absorbance”處，按下 OK 鍵。
- 轉動旋鈕，直至螢幕虛線框框出現在所要的波長(470 nm)，按下 OK 鍵。
- 光析管(cuvette)中裝約 3 cm 高的空白溶液後放入光析槽中。須小心置入方向(檢查光度計上之光析管放置圖示，光束方向如儀器面板上黃色箭頭所示，見下圖)，並將光析管向下壓到底部，蓋上蓋子。
 - 轉動旋鈕直至螢幕虛線框框出現在“吸光度(Absorbance)”，按下 OK 鍵。再使用旋鈕，旋至顯示“校正(Calibraion)”亮起，按下 OK 鍵。
- 靜待直到顯示出現 0.00(或 -0.00)
- 將裝有約 3 cm 高樣品溶液的光析管放入光析槽中，蓋上蓋子。
- 讀取吸光度。



I. 酒中鐵含量的測定

在這部分，你需使用 $0.000200\text{ M Fe(III)}$ 溶液和 1 M KSCN 溶液。

實驗步驟

1. 配製 6 支試管溶液，每支試管按下表所述溶液與所需體積配製。(體積可加成)

試管編號 #	1	2	3	4	5	6
0.000200 M Fe(III) 溶液	1.0 mL	2.0 mL	4.0 mL	6.0 mL		
1M HClO ₄ 溶液	1.0 mL	1.0 mL	1.0 mL	1.0 mL	1.0 mL	1.0 mL
酒 (Wine)					10.0 mL	10.0 mL
H ₂ O ₂ 溶液					0.5 mL	0.5 mL
去離子水 Deionized water	9.5 mL	8.5 mL	6.5 mL	4.5 mL		1.0 mL

2. 試管塞上橡皮塞，混合均勻。

3. 在 1、2、3、4 和 5 號試管分別加入 1.0 mL 之 1 M 的 KSCN 溶液。第 6 號試管不加。
試管塞上橡皮塞，混合均勻。

4. 當所有試管配製完畢，舉起 HELP 牌卡，從助教處取得光度計。

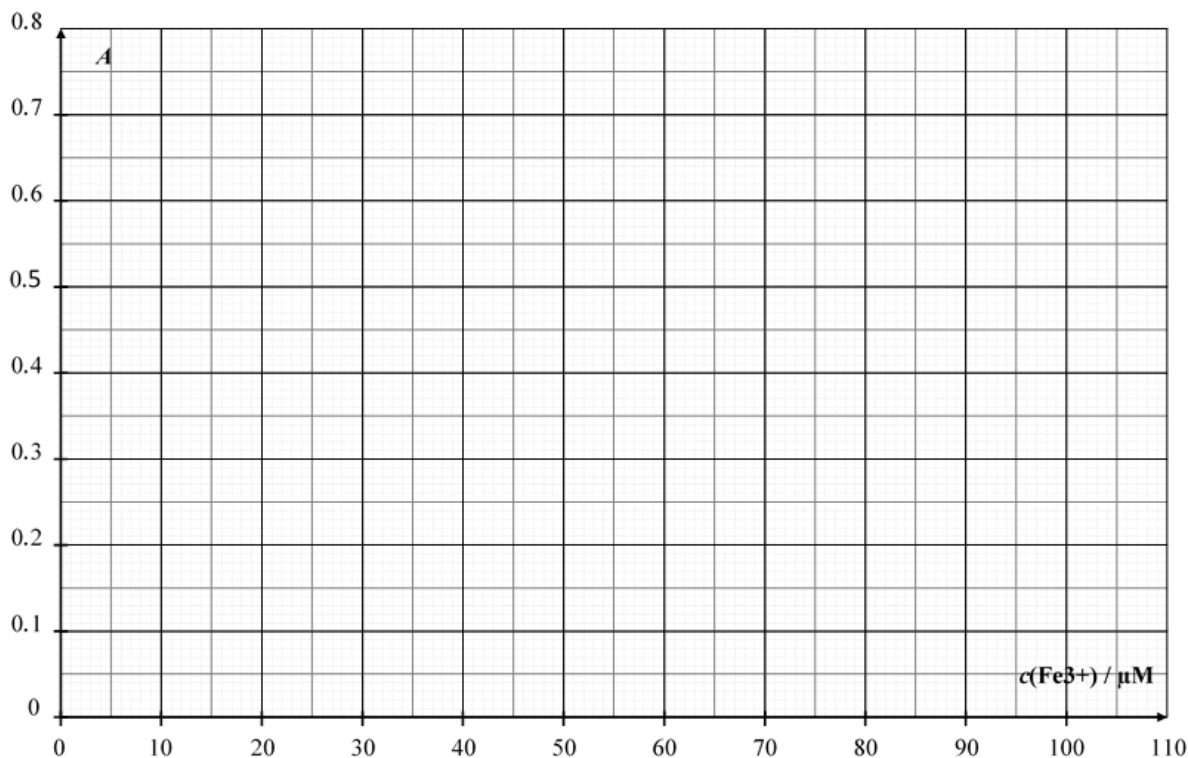
5. 依據前述流程(見第 18 頁)準備好光度計，設定波長為 470 nm，使用去離子水作為空白溶液。

6. 記錄每支試管(1 至 6)在此波長的吸光度，填入下表中。舉起 HELP 牌卡，歸還光度計。

Tube #	1	2	3	4	5	6
吸光度(Absorbance, 470 nm)						
試管中 Fe ³⁺ 濃度 $c(\text{Fe}^{3+}) / \mu\text{M}$	16	32	64	96		
Colorimeter code 光度計號碼						

問題

1. 將試管 1 至 4 之吸光度 A 對試管中 Fe^{3+} 濃度作圖。



在下表中勾選適合製作檢量線的試管編號。

試管編號 #	1	2	3	4
吸光度適用於製作檢量線				

2. 根據前面作圖和你選用的數據，畫出檢量線的最佳直線於前圖中，求出試管 5 中之 Fe^{3+} 濃度(以 $\mu\text{mol L}^{-1}$ 表示)

$$c(\text{Fe}^{3+})_{\text{TUBE 5}} = \underline{\hspace{2cm}} \mu\text{mol L}^{-1}$$

假如你未能算出 $c(\text{Fe}^{3+})$ 濃度，以 $c(\text{Fe}^{3+}) = 50 \mu\text{mol L}^{-1}$ ，代入後續問題

3. 計算白酒中鐵的質量濃度 c_m ，以每公升的毫克數 mg L^{-1} 表示。

$$c_m(\text{鐵}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{mg L}^{-1}$$

II. 決定錯合物之化學式

在這部分，你需使用 **0.00200 M** 的 **Fe(III)** 溶液和 **0.00200 M** 的 **KSCN** 溶液。

實驗步驟

在本題第 I 部分，我們利用硫氰酸鐵(III)錯合物的顏色來定量酒樣品中鐵的濃度。第 II 部分的目標是要探討 $[\text{Fe}_a(\text{SCN})_b]^{(3a-b)+}$ 錯合物(未顯示配位水分子)之化學式，**a** 和 **b** 為不超過 **3** 之整數。

此部分會提供下列水溶液：

- 0.00200 M **Fe(III)** 溶液(已酸化)(80 mL)
- 0.00200 M **KSCN** 溶液(80 mL)

你需要使用試管(附洗淨並乾燥橡皮塞)、刻度吸量管、光析管、光度計(舉牌要求使用)和你所有的玻璃器材。

- 1.於下表的前三列中，**填入**足以讓你利用吸光度測量來決定錯合物化學式的體積數值。**你不需填滿所有欄位**。並利用下式，**計算**每一試管中之 **Fe(III)** 莫耳分率。

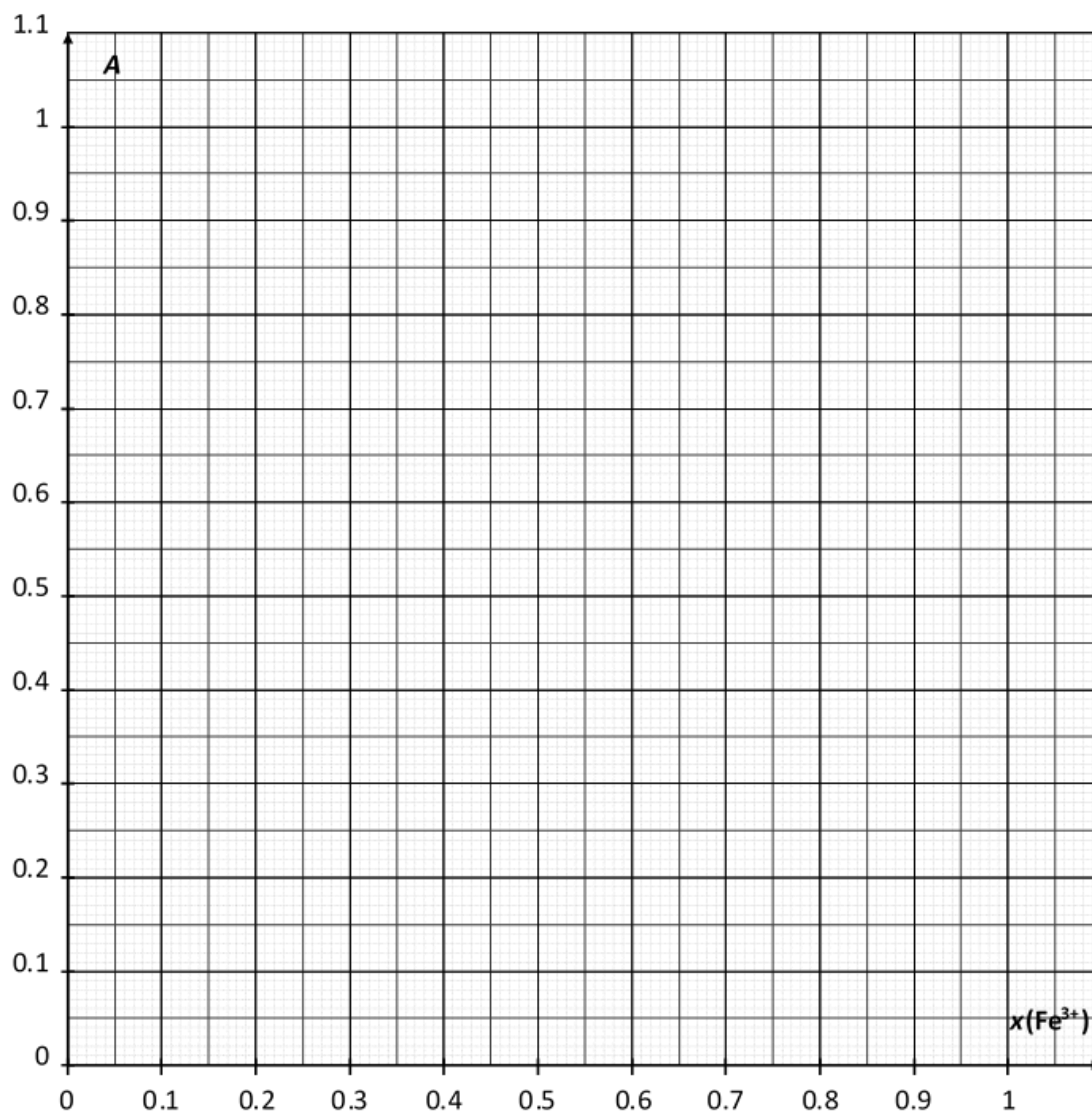
$$x(\text{Fe}^{3+}) = \frac{V_{\text{Fe(III)}}}{V_{\text{Fe(III)}} + V_{\text{SCN}^-}}$$

試管編號#	7	8	9	10	11	12	13	14	15
0.00200 M Fe(III) 溶液體積 $V_{\text{Fe(III)}} / \text{mL}$									
0.00200 M KSCN 溶液體積 $V_{\text{SCN}^-} / \text{mL}$									
Fe(III) 莫耳分率 $x(\text{Fe}^{3+})$									
吸光度(470 nm)									
光度計號碼 Colorimeter code									

- 2.當所有試管溶液**配製**就緒，**舉起** **HELP** 牌卡，從助教處取得光度計。
- 3.依據前述流程(見第 18 頁)**準備好**光度計，**設定**波長為 470 nm，**使用**去離子水作為空白溶液。
- 4.**記錄**每支試管在此波長的吸光度，**填入**前表中。

問題

4. 將各試管的吸光度 A 對 **Fe(III)** 的莫耳分率， $x(\text{Fe}^{3+})$ ，作圖。
5. 根據你的實驗結果，決定錯合物 $[(\text{Fe})_a(\text{SCN})_b]^{(3a-b)+}$ 之化學式。



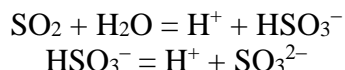
$a =$ _____

$b =$ _____

實作 P3 佔總分 13%	問題	滴定 I	滴定 II	滴定 III	P3.1	P3.2	P3.3	P3.4	P3.5	合計
	配分	10	10	8	4	4	2	2	2	42
	得分									

實作 P3 葡萄酒的保存

二氧化硫(SO₂)是使用在葡萄酒裡的防腐劑。當 SO₂加入葡萄酒中，它與水分子發生反應生成 HSO₃⁻(bisulfite; 亞硫酸氫根離子)與 H⁺。HSO₃⁻可以再失去第二個 H⁺生成 SO₃²⁻(sulfite; 亞硫酸根離子)。



SO₂在水中的三種不同形式，可以和葡萄酒中的化合物(例如醛類、染料、醣類等)生成產物 P。所以 SO₂添加的總濃度，相當於此三種型式(SO₂, HSO₃⁻, SO₃²⁻)濃度與 P 濃度的總和。

因為 HSO₃⁻ 與 SO₂對有些人有害，因此葡萄酒中添加 SO₂作為防腐劑的最高濃度受到嚴格規範。在歐盟，紅葡萄酒中的 SO₂最高添加量，限制為 100 mg L⁻¹；白葡萄酒與粉紅葡萄酒中，SO₂的最高添加量，限制為 150 mg L⁻¹。

本題利用碘滴定法(iodometric)，測定所提供的白酒樣品中，其 SO₂的總濃度。

步驟

I. 硫代硫酸鈉溶液的標定

1. 你有一個約 100 mg 的純碘酸鉀(KIO₃)樣品，其精確質量標示在瓶子的標籤上，將此數值填寫在下表中。

2. 使用 100 mL 的定量瓶及去離子水，將所有碘酸鉀固體配製成 100 mL 的 KIO₃水溶液。此溶液代碼為 S。

3. 在一個 100 mL 的錐形瓶中加入下列溶液：

- 使用 20 mL 移液管，取 20 mL 的 S 溶液；
- 使用 5 mL 的量筒，取 5 mL 0.5 M KI 溶液。
- 使用 10 mL 的量筒，取 10 mL 2.5 M H₂SO₄ 溶液。

4. 將錐形瓶封上封口膜(Parafilm)，搖晃錐形瓶。而後靜置在櫥櫃中至少 5 分鐘。

5. 使用燒杯將提供的硫代硫酸鈉溶液填入滴定管中；滴定上述錐形瓶中的溶液。滴定时持續搖晃錐形瓶，當錐形瓶中的溶液出現淡黃色時，加入 10 滴的澱粉(Starch)溶液，繼續滴定，直到溶液變成無色。紀錄滴定所消耗的溶液體積(V_I)。

6. 視需要，重複步驟 3 ~ 步驟 5。

碘酸鉀質量 (填寫標籤上的數值)	
分析次別 n°	V_1 / mL
1	
2	
3	
採用的數值 V_1 / mL Reported value V_1 / mL	

II. 碘溶液 (I_2) 的標定

- 使用移液管，取出 25 mL 標示為 I_2 的碘溶液，置入 100 mL 的錐形瓶中。
- 使用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液，滴定前述錐形瓶中的 I_2 溶液。當錐形瓶中的溶液出現淡黃色時，加入 10 滴的澱粉 (Starch) 溶液，並繼續滴定，直到溶液變成無色。紀錄 滴定所消耗的溶液體積 (V_2)。
- 視需要，重複步驟 1~ 2。

分析次別 n° Analysis n°	V_2 / mL
1	
2	
3	
採用的數值 V_2 / mL Reported value V_2 / mL	

III. 二氧化硫總量的鑑定

1. 使用移液管，取出 50 mL 的葡萄酒溶液，置入 250 mL 的錐形瓶中。
2. 以 25 毫升的量筒，量取 12 mL、1 M 的 **NaOH** 溶液，加入 步驟 1 的錐形瓶中。並以封口膜封口，充分搖晃後，靜置至少 20 分鐘。
3. 用拋棄式塑膠滴管，取 5 mL、2.5 M 的 **H₂SO₄** 溶液，另外取大約 2 mL 的澱粉溶液，加入 步驟 2 的錐形瓶中。
4. 以滴定管中的碘溶液，滴定 上述錐形瓶中的溶液，直至深藍色出現並持續 15 秒為止，紀錄 所消耗的體積 V_3 。
5. 視需要，重複步驟 1~4。

分析次別 n° Analysis n°	V_3 / mL
1	
2	
3	
採用的數值 $V_3 / \text{毫升}$ Reported value V_3 / mL	

問題

1. 寫下發生在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液標定中所有的平衡反應式。

2. 計算 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的體積莫耳濃度？ KIO_3 的莫耳質量 $M(\text{KIO}_3) = 214.0 \text{ g/mol}$ 。

濃度($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) = _____ (mol L^{-1})

如果未能算出 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的濃度，以 $0.0500 \text{ mol L}^{-1}$ 用於後續問題。

3. 計算 I_2 溶液的體積莫耳濃度？

$$\text{濃度(I}_2\text{)} = \text{_____ mol L}^{-1}$$

如果未能算出 I_2 的濃度，以 $0.00700 \text{ mol L}^{-1}$ 用於後續問題。

4. 寫下 I_2 與 SO_2 反應的平衡反應式；假設 SO_2 被氧化成 SO_4^{2-} 。

5. 計算葡萄酒樣品中， SO_2 總量的質量濃度 (mg/L)。 SO_2 的莫耳質量為 64.1 g mol^{-1} 。

$$\text{重量濃度 } C_m(\text{SO}_2) = \text{_____ mg L}^{-1}$$

PENALTIES

事故 Incident #	學生簽名 Student signature	實驗室督導員簽名 Lab supervisor signature
1 (第一次不扣分) 1 (no penalty)		
2		
3		
4		
5		