

第 5 屆清華盃全國高級中學 化學科能力競賽

實驗決賽

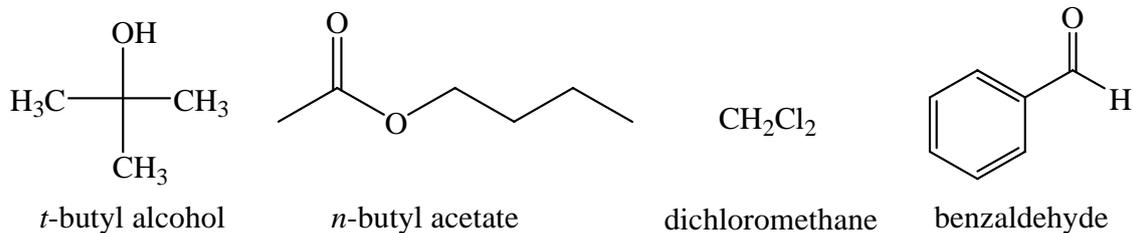
題目卷

(共 10 頁)

考試日期：九十七年十一月八日

考試時間：09:30 ~ 16:30

實作一、液體的鑑定與分離



實驗題目：液體鑑定

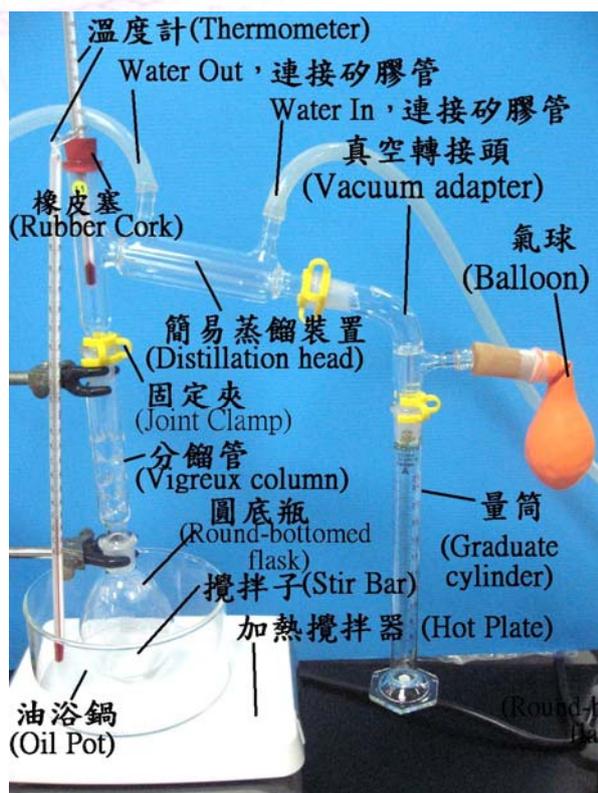
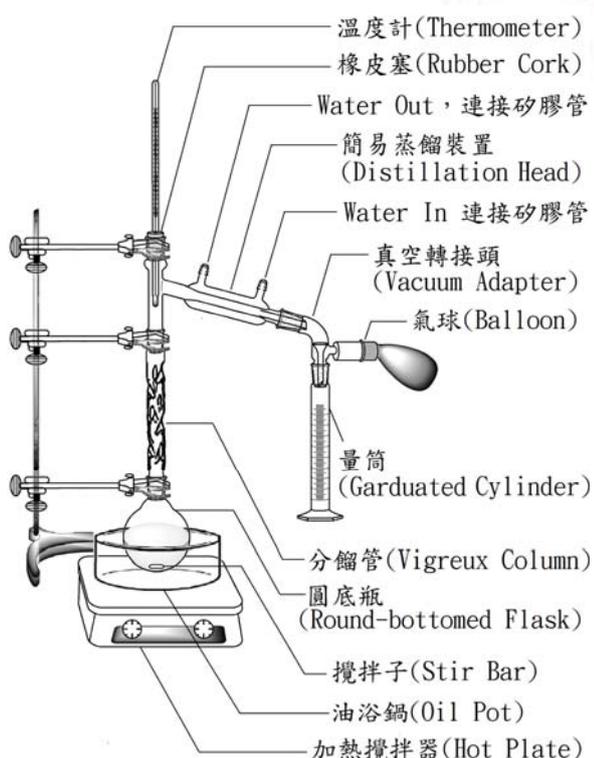
現有標示「未知一」、「未知二」、「未知三」及「未知四」之四瓶純化合物，已知各為 benzaldehyde、*n*-butyl acetate、*t*-butyl alcohol 及 dichloromethane 四種化合物之一，請利用化合物之化性與物性(請參閱附錄一、藥品性質)，鑑定出此四瓶未知溶液各為何種化合物。請將答案記錄於答案卷 (A-1) 中並簡述此四種未知物的鑑定方法。

實驗題目：混和液體的分離

標示「液體分離」的樣品瓶裝有一混合溶液，是 benzaldehyde、*n*-butyl acetate、*t*-butyl alcohol 及 dichloromethane 四種純化合物之其中三種，請利用化合物沸點的不同(請參閱附錄一、藥品性質)，分離出此三種純化合物。

實驗步驟：

1. 架設裝置如圖：



2. 將混合溶液倒入圓底瓶中，加入一攪拌子。(注意：含揮發性化合物)。

3. 分開收集各化合物的蒸餾液。請更換量筒收集之。

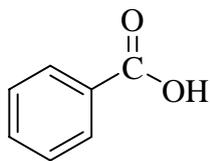
(提示：1.小心控制加熱板溫度！2.加熱板之溫度顯示為陶瓷面板的溫度，實際溫度以溫度計測量為準！3.請勿將圓底瓶中的溶液蒸乾！會有危險！)

4. 請於答案卷中 (A-2) 記錄其溫度 vs 體積的數據，並於 (A-3) 畫出其溫度 vs 體積的曲線圖，依圖推算此混合液為哪三種化合物，並計算此三種化合物的體積比。

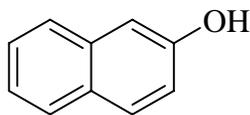
(提示：此溫度紀錄為上方橡皮塞溫度計顯示之溫度！為防溫度之流失，可利用鋁箔包覆！)



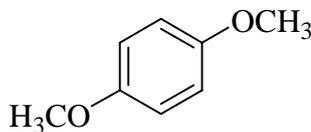
實作二、固體的鑑定與分離



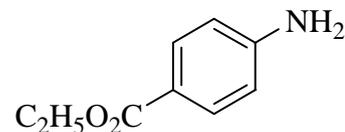
Benzoic Acid



2-Naphthol



1,4-dimethoxybenzene



Ethyl 4-aminobenzoate

實驗題目：固體鑑定

現有標示「未知五」、「未知六」、「未知七」及「未知八」之四瓶純化合物，已知各為 Benzoic acid、2-Naphthol、1,4-dimethoxybenzene 及 Ethyl 4-aminobenzoate 四種化合物之一，請利用化合物之化性與物性(請參閱附錄一、藥品性質)，鑑定出此四瓶未知固體各為何種化合物。請將答案記錄於答案卷 (A-4) 中並簡述此四種未知物的鑑定方法。

實驗題目：混合固體的分離

在標示固體分離的樣品瓶中，裝有混合 Benzoic acid、2-Naphthol、1,4-dimethoxybenzene 及 Ethyl 4-aminobenzoate 四種純化合物之二氯甲烷溶液 50mL。請利用各化合物之物性及化性差異，分離出此四種純化合物。

實驗步驟：

- 將標示固體分離樣品瓶的有機層溶液倒入分液漏斗後，加入 15 mL 3 M HCl(aq)於分液漏斗中，搖晃分液漏斗進行萃取(請參閱附錄二、基本實驗技巧)。將分液漏斗放置缺口環上靜置，待有機層與水層分離後將水層收集置於一個燒杯中。(提示：溶劑的揮發！萃取時，若有固體析出，可利用水或有機溶劑溶解！)。
- 重複步驟 1一次 (水層皆收集在同一個燒杯中)。
- 於冰浴中，攪拌下緩慢滴入 6 M NaOH(aq)於前述步驟所得之水層，至固體出現為止。
- 利用抽氣過濾收集水層中之固體，得化合物一。
- 請將產物刮到標示「化合物一及組別」的培養皿中 (已標重量)，交由監試人員烘乾，烘乾後監試人員會協助記錄重量於答案卷中 (A-5)，瓶中殘餘化合物一留至步驟 17一起跑片。

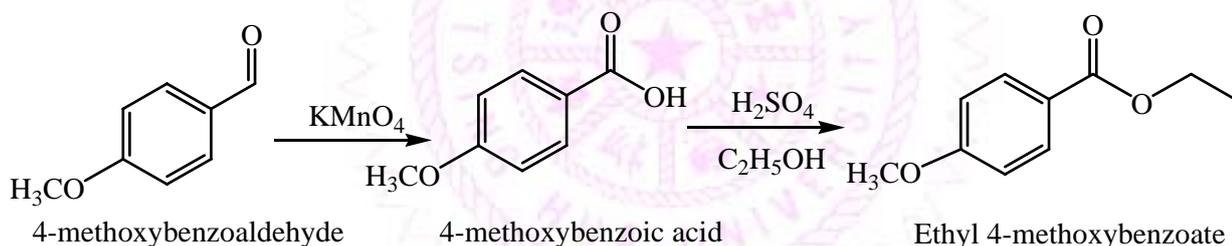
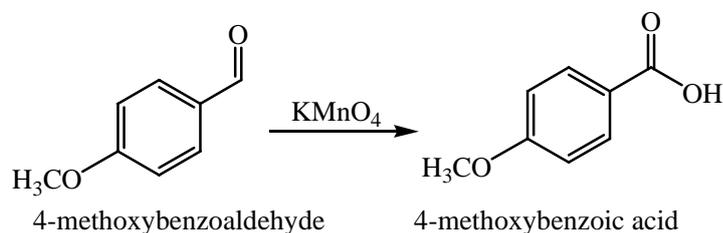
6. 將步驟 1之有機層倒入分液漏斗中，加入 20 mL 飽和 $\text{NaHCO}_3(aq)$ ，搖晃分液漏斗進行萃取。將分液漏斗放置缺口環上靜置，待有機層與水層分離後將水層收集至另一個燒杯中。
7. 重複步驟 6兩次（水層收集在與步驟 6同一個燒杯中）。
8. 在冰浴中，攪拌下緩慢滴入 6 mL 12 M $\text{HCl}(aq)$ 於前述步驟所得之水層，並以廣用試紙做確認，水層達酸性後再加入 2 mL 12 M $\text{HCl}(aq)$ 。
9. 利用抽氣過濾收集水層中之固體，得化合物二。
10. 請將產物刮到標示「化合物二及組別」的培養皿中（已標重量），交由監試人員烘乾，烘乾後監試人員會協助記錄重量於答案卷中（A-5），瓶中殘餘化合物二留至步驟 17一起跑片。
11. 將有機層再倒入分液漏斗中，加入 20 mL 2 M $\text{NaOH}(aq)$ ，搖晃分液漏斗進行萃取。將分液漏斗放置缺口環上靜置，待有機層與水層分離後將水層收集置一個新的燒杯中。
12. 重複步驟 11一次。（水層收集在與步驟 11同一個燒杯中）。
13. 在冰浴中，攪拌下緩慢滴入 7.5 mL 12 M $\text{HCl}(aq)$ 於前述步驟所得之水層，並以廣用試紙做確認，使水層達中性或酸性。（注意：戴手套！）
14. 利用抽氣過濾收集水層中之固體，得化合物三。
15. 請將產物刮到標示「化合物三及組別」的培養皿中（已標重量），交由監試人員烘乾，烘乾後監試人員會協助記錄重量於答案卷中（A-5），瓶中殘餘化合物三留至步驟 17一起跑片。
16. 將剩餘之有機層加無水 $\text{MgSO}_4(s)$ ，以玻璃棒攪拌至有 $\text{MgSO}_4(s)$ 細粉懸浮出現即可，如無細粉懸浮則須再加入無水 $\text{MgSO}_4(s)$ 。重力過濾至 100-mL 圓底瓶（注意：請先秤瓶重！），使用減壓迴旋濃縮機除去有機溶劑（請洽監試人員，勿自行操作），得化合物四，抽乾後監試人員會協助記錄重量於答案卷中（A-5）。
17. 將殘留的化合物一、化合物二、化合物三及化合物四溶於少量 Ethyl Acetate 中，以 Ethyl Acetate : *n*-Hexane = 1 : 3 做沖提液進行薄膜色層分析(TLC)（請參閱附錄二、基本實驗技巧）。注意：四種化合物點在同一片 TLC 上。
18. 請於答案卷中計算各成分之重量比（整數比）。攜答案卷(A-6)及跑片結果，交由監試人員協助記錄於答案卷中(當場回收 TLC 片)並計算各成分的 R_f 值。

實作三、合成

※注意事項：

1. 使用強酸強鹼時，要配戴手套。
2. 分子量請參閱附錄四週期表。
3. 本實作所需時間較長（題目 A 與題目 B 各需 3~4 小時），兩種產物需測光譜，請妥善利用時間。
4. 烘箱、減壓迴旋濃縮機、紅外線光譜儀在考試結束前三十分鐘(16:00)即停止使用，若尚未進行該步驟則視為該部分實驗未完成。

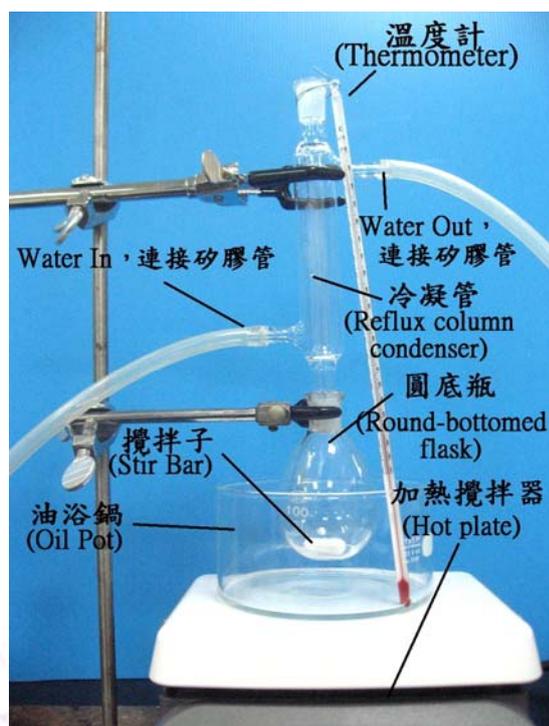
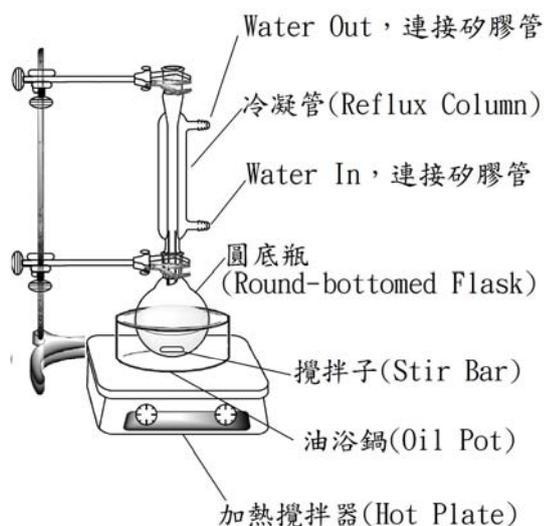
實驗題目A：本部分實驗為氧化與酯化反應，首先利用金屬氧化劑將醛氧化成酸，再利用催化量的硫酸，將合成出來的酸與乙醇縮合，得到一酯類化合物。請先將 4-methoxybenzaldehyde 氧化成 4-methoxybenzoic acid，再利用 4-methoxybenzoic acid 和乙醇反應產生 Ethyl 4-methoxybenzoate。

**4-methoxybenzaldehyde的氧化**

實驗步驟：

1. 使用電子天平稱取 2.5 g $\text{KMnO}_4(s)$ 置入 100-mL 之圓底瓶中。
2. 加入 30 mL 去離子水、1.3 mL 4-methoxybenzaldehyde 及 0.5 mL 3 M $\text{NaOH}(aq)$ (以廣用試紙確認 pH 值) 於圓底瓶中，並且加入一攪拌子。

3. 架設迴流裝置如圖。



4. 油浴鍋加熱至約 110°C (溫度計測量), 使其迴流反應 20 分鐘。

(提示：迴流乃指當化學反應進行時，為了控制反應發生的溫度，因此利用所有的純物質都有它特定沸點的特性，在反應中使用大量的溶劑。當持續加熱時，反應系統的溫度會不斷地上昇，可是當溫度升到溶劑的沸點附近時，因為所加的熱會使溶劑分子因吸收了足夠的熱而變成蒸氣。由於液體蒸發時消耗了大量的熱，因此在仍有很多液體分子可以不斷地蒸發的情形下，反應溶液的溫度就會保持在溶劑的沸點附近，而不再繼續上升；上升的蒸氣分子在遇到冷凝管後，立刻被冷凝成液體而滴落回到反應溶液中，如此蒸發、冷凝的過程持續地反覆進行，而反應系統的溫度就固定在此不變，終至達成保持在某一固定溫度的反應條件。)

5. 移除油浴鍋回室溫。

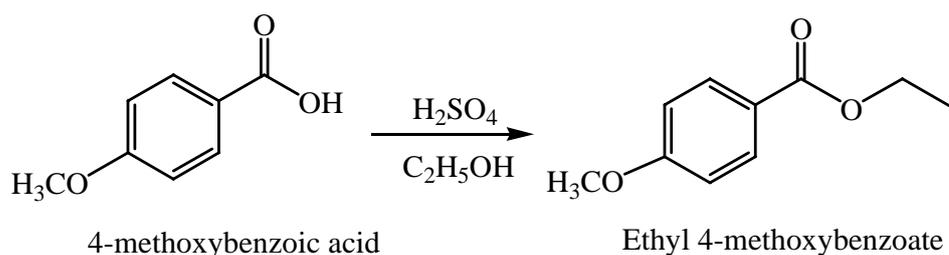
6. 以滴管吸取一滴反應溶液滴於濾紙上，若 KMnO_4 未反應完，在濾紙上會出現紫環，此時可添加少量 NaHSO_3 將未反應完之 KMnO_4 反應完，直到不再出現紫環為止。

7. 利用抽氣過濾將固體移除，收集濾液。

8. 將濾液在冰浴下緩慢加入 $12\text{ M HCl}(aq)$ ，利用廣用試紙確認為酸性後，再加入 $3\text{ mL } 12\text{ M HCl}(aq)$ 。

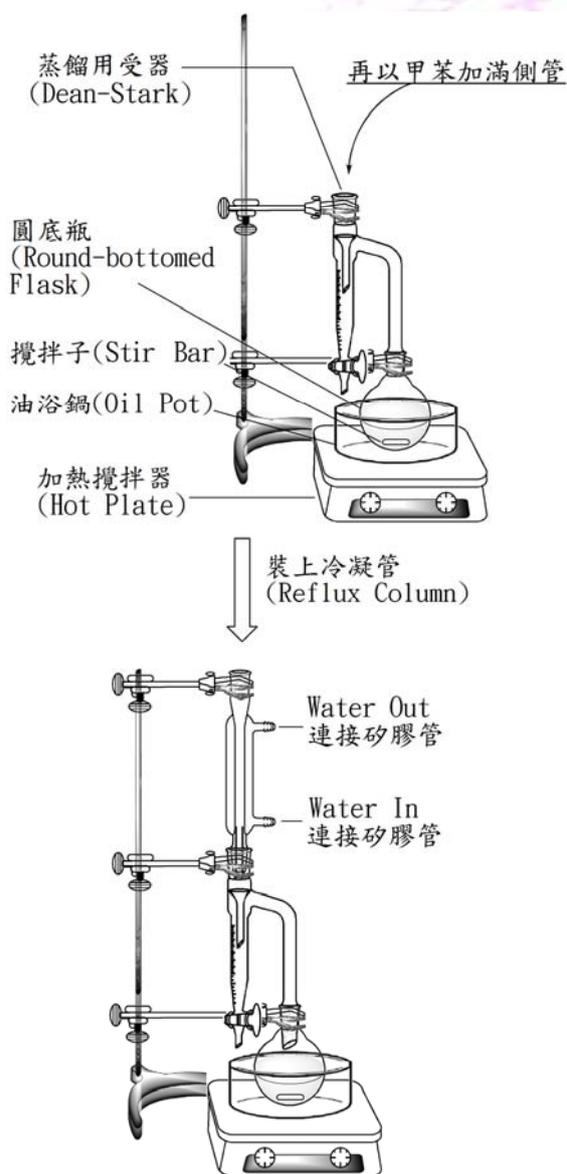
9. 利用抽氣過濾，收集固體，即為產物，請將產物刮到標示「4-methoxybenzoic acid 及組別」的培養皿中 (已標重量)，交由監試人員烘乾，並領取純 4-methoxybenzoic acid 進行下一步實驗。待產物烘乾後，監試人員會協助記錄重量於答案卷中 (A-7)，並回答答案卷中的問題。

4-methoxybenzoic acid 之酯化反應



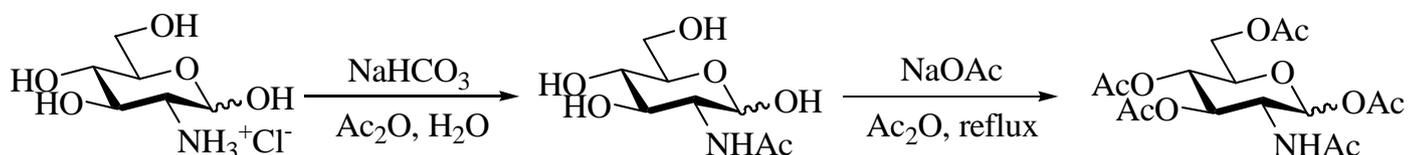
實驗步驟：

1. 取 1 g 4-methoxybenzoic acid 置入 50-mL 圓底瓶中，加入 3.5 mL 乙醇與 20 mL 甲苯。
2. 用滴管滴入 5 滴 18 M H₂SO₄。
3. 架設裝置順序說明如下圖：

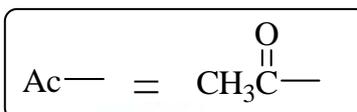


4. 油浴鍋加熱至約 140 °C (溫度計測量), 使其迴流 (參閱第 6 頁) 反應 1.5 小時。
5. 移除油浴鍋, 滴加飽和 $\text{NaHCO}_3(aq)$ 水溶液(約 10 mL), 直至溶液為中性。
6. 將圓底瓶之液體倒入分液漏斗中, 加入 20 mL Ethyl Acetate 萃取。
7. 以分液漏斗萃取, 搖晃後靜置於缺口環上待其分層, 待其分層後移除水層, 收集有機層。
8. 加入無水 $\text{MgSO}_4(s)$ 除水, 以玻棒攪拌至有細粉懸浮出現即可, 如無細粉懸浮則須再加入無水 $\text{MgSO}_4(s)$ 。
9. 利用重力過濾除去 $\text{MgSO}_4(s)$, 濾液收至圓底瓶中 (注意: 請先秤瓶重!), 使用減壓迴旋濃縮機除去有機溶劑(請洽監試人員!), 抽乾後監試人員會協助記錄重量於答案卷中 (A-8)。
10. 以體積比 Ethyl Acetate : *n*-Hexane = 1 : 3 做沖提液進行薄膜色層分析 (TLC)。
11. 攜答案卷(A-8)及跑片結果, 交由監試人員協助記錄於答案卷中(當場回收 TLC 片)並計算其 R_f 值。
12. 產物需進行 IR (紅外線光譜儀) 測試(請洽監試人員, 勿自行操作)。請利用 IR 吸收圖表 (請參閱附錄三) 於答案卷中 (A-8) 說明如何鑑定是否為產物。
(提示: 進行官能基轉換的實驗, 會造成起始物與產物 IR 吸收會有所不同。)

實驗題目 B：葡萄糖胺與乙醯葡萄糖胺是形成軟骨細胞最重要的營養素之一，存在於人體軟骨與結締組織的各處。本部分實驗利用醋酸酐先將葡萄糖胺轉化成乙醯葡萄糖胺，後再以醋酸酐將其羥基做乙醯化的保護，此兩步反應，廣見於醣生物分子的合成。

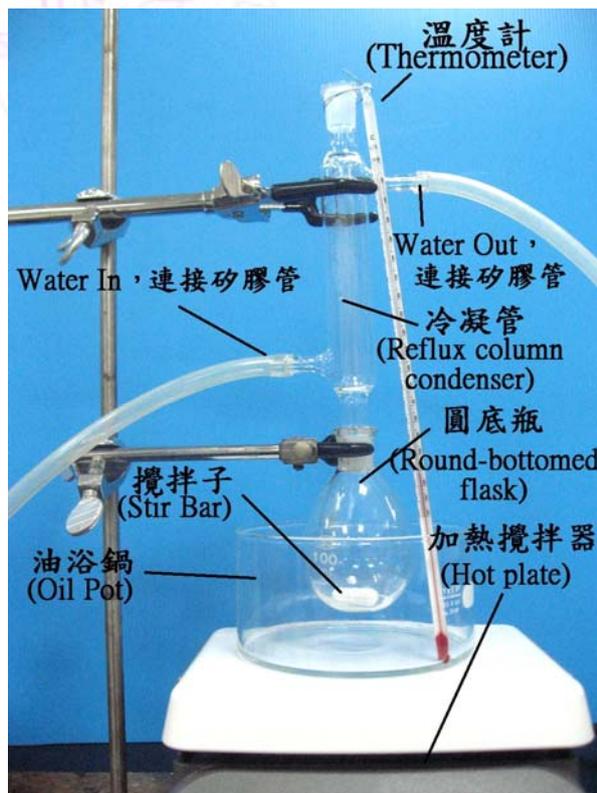
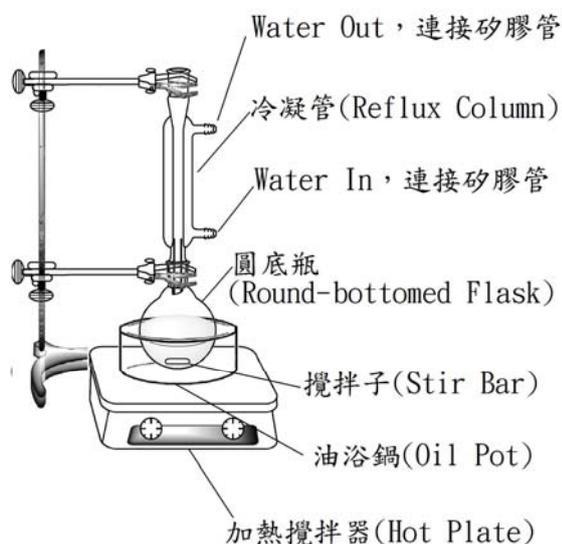


glucosamine



實驗步驟：

1. 取 1 g glucosamine 及 1 g NaHCO₃(s)，置於一錐形瓶中，加入一攪拌子，再加入 6 mL 去離子水，攪拌將固體溶解。
2. 逐滴加入 0.5 mL 醋酸酐後攪拌反應 1.5 小時。
3. 將反應完的溶液倒入 100-mL 圓底瓶中，再加入 10 mL 甲苯，使用減壓迴旋濃縮機除去溶劑(請洽監試人員!)，得粗產物淡黃色固體。
4. 將步驟 3 所得的粗產物，再加入 1 g 醋酸鈉及 6 mL 醋酸酐。架設迴流裝置如下圖。



5. 加熱至迴流（參閱第 6 頁），反應 30 分鐘。
6. 回室溫，以 10 mL 飽和 $\text{NaHCO}_3(aq)$ 與 15 mL Ethyl Acetate 萃取。
7. 有機層再用 10 mL 飽和 $\text{NaHCO}_3(aq)$ 萃取，收集有機層至燒杯中。
8. 重複步驟 7 一次，收集有機層，加入無水 $\text{MgSO}_4(s)$ 除水，以玻棒攪拌至有細粉懸浮出現即可，如無細粉懸浮則須再加入無水 $\text{MgSO}_4(s)$ 。
9. 利用重力過濾除去 $\text{MgSO}_4(s)$ ，濾液收至圓底瓶中（注意：請先秤瓶重！），使用減壓迴旋濃縮機除去有機溶劑（請洽監試人員！），抽乾後監試人員會協助記錄重量於答案卷中（A-9）。
10. 以 Ethyl Acetate : *n*-Hexane = 1 : 1 做沖提液進行薄膜色層分析(TLC)。
11. 攜答案卷(A-9)及跑片結果，交由監試人員協助記錄於答案卷中(當場回收 TLC 片)並計算其 R_f 值。
12. 產物需進行 IR（紅外線光譜儀）測試(請洽監試人員，勿自行操作)。請利用 IR 吸收圖表（請參閱附錄三）於答案卷中（A-9）說明如何鑑定是否為產物。
(提示：進行官能基轉換的實驗，會造成起始物與產物 IR 吸收會有所不同。)