

第十屆清華盃
全國高級中學化學科能力競賽

題目卷

(請詳閱藥品目錄、器材儀器目錄、藥品性質)

考試日期:102年11月9日

考試時間:09:30~15:30

實作一 醣類的分析

醣類為多羥醛或多羥酮的衍生物或聚合物的總稱，具有甜味，醣類水解產物可分成三大類：

- 1、單醣類包含葡萄糖、果糖。
- 2、雙醣類包含蔗糖、麥芽糖、乳糖。
- 3、多醣類包含澱粉、纖維素。

單醣顧名思義是不能再水解的最簡單的糖，雙醣是水解後可得兩分子單糖的糖，而多醣指水解後可產生許多單糖分子的糖。醣類是生物體的基本營養物質和重要組成成份，主要功能為供給熱能、維持正常的脂肪代謝、刺激腸部的蠕動及幫助脂肪氧化，可說是日常生活中重要的一環。

題目一 醣類混合物的定性分析

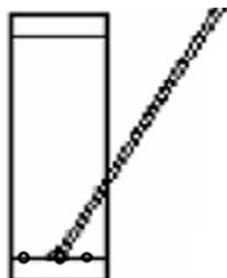
本題的目的為醣類定性分析：由（表一）所列醣類選擇一至數種，配製成三瓶未知醣類混合物（分別標籤為未知醣 1、未知醣 2、未知醣 3），求出該混合物比移值（ R_f ）及鑑定三瓶未知醣類混合液的內容物分別為那些醣類。

表一				
化學名稱	葡萄糖	果糖	蔗糖	澱粉
化學結構式				

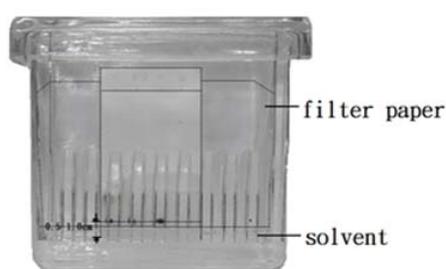
【操作方法】

A 部份 混合物比移值（ R_f ）

1. 請在展開槽中裝入展開混合液。（注意：展開液甲醇與乙酸乙酯之比例請自行配製）
2. 在TLC片上各畫起始線及終點線，以毛細管沾取未知醣類混合液點在片上（如圖一，三點分別代表不同醣類未知液）。（注意：點樣時點應越小越好，且最好重覆點樣多次，但每點完一次，須待溶劑揮發後才可點下一次）



圖一 點樣



圖二 TLC 片展開槽



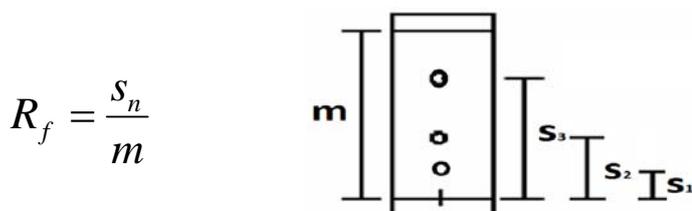
圖三 顯色劑浸泡



圖四 加熱顯色

- 將TLC片置於展開槽中，當溶劑達終點線時，移出展開槽，如圖二。
- 將TLC片浸入顯色劑內後拿出，如圖三。再利用加熱板加熱至黑點呈色，如圖四（注意：請務必小心高溫加熱板）。
- 計算比移值(R_f)，並記錄於答案卷上，同時附上一片最佳黑點呈色的TLC片放於夾鏈袋中與答案卷一同交回。

註 1：醣類樣品展開上升的距離 (S_n) 與展開液 (m) 上升的距離之比值稱為該醣類樣品的比移值 (R_f)，如圖所示。



註 2：TLC片單醣的果糖與葡萄糖不易辨別，但可分辨出單醣、雙醣與多醣。

B 部份 利用試劑判斷未知醣類混合液的內容物

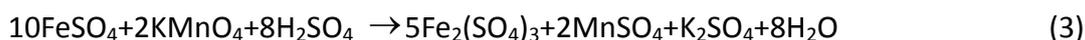
鑑別表一各種醣的化學方法，主要利用結構、官能基與試劑配合產生顏色，而達鑑定。

- 斐林試劑 (A:B=1:1) 當 AB 溶液混合加熱會生成氧化銅沉澱，此時若加入單醣則產生氧化亞銅沉澱。
- 溴水會與醛基發生反應，產生褪色現象。唯此反應速率較為緩慢，建議加熱至 50~60 °C 等待約十分鐘，觀察其變化。
- 間苯二酚在強酸性 (pH<1) 環境中與酮糖發生反應，形成紅色複合物。
- 碘液會與螺旋狀多醣結構內部結合，形成配位錯合物而呈色。
- 雙醣遇酸 (2N-H₂SO₄) 加熱會先水解為單醣，再加入鹼性試液中和，接著搭配以上各種試劑試驗判斷。

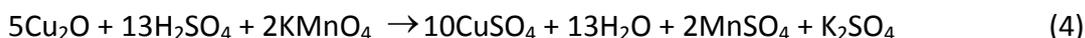
題目二 葡萄糖的定量分析

本題的目的為利用過錳酸鉀滴定法，鑑定未知濃度葡萄糖樣品中葡萄糖含量。(葡萄糖樣品濃度範圍 1—10%)

還原糖在鹼性溶液中使銅鹽還原成氧化亞銅。於酸性條件下，氧化亞銅能使硫酸鐵還原為硫酸亞鐵，再利用過錳酸鉀溶液滴定硫酸亞鐵，由氧化亞銅中所含的銅再藉由參考 Bertrand 醣類定量圖，即可求出還原糖的含量。反應方程式如下：

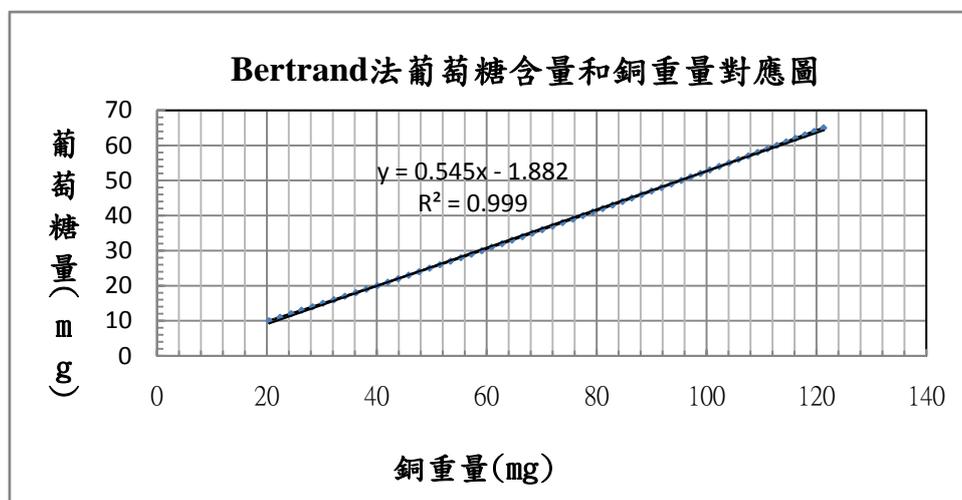


由(2)(3)式，可得(4)式



【操作方法】

1. 配製過錳酸鉀溶液，並以草酸鈉標定之。(詳見附錄二：過錳酸鉀的標定)
2. 取待測樣品 5 mL 置於錐形瓶中，加入已配製好的斐林試劑-A 及斐林試劑-B 溶液各 20 mL。
3. 將混合溶液緩慢加熱至沸騰，直至紅色沉澱產生。
4. 趁熱過濾分離沉澱物，再用少量多次的溫水沖洗沉澱物，以移除殘留的鹼。
5. 取 10 g 硫酸鐵加水 40 mL 置於燒杯中，再"緩慢"加入 20 mL 濃硫酸，過程需攪拌至硫酸鐵溶解。(注意：酸液遇水產生高溫並可能會飛濺)
6. 將沉澱物置於錐形瓶，以硫酸鐵溶液沖洗，使其溶解。
7. 利用已標定的過錳酸鉀溶液滴定，至溶液整體呈現微紅色並維持 10-15 秒，即為當量點。
8. 記錄過錳酸鉀溶液的用量，經由計算得知銅的重量，再配合 Bertrand 法醣含量和銅重量對應圖，求未知濃度葡萄糖含量。



實作二 甘精的合成

愛吃甜食又怕胖是許多人的煩惱，而過多的熱量卻造成了身體的負擔，因此近來市面上已出現了一些所謂的「代糖」食品，這些食品的特點是不加糖，而以代糖代替，使食品同樣有甜味，讓我們既可以享受美食又能「甜得很健康」。

甜味的成分可分為天然物（葡萄糖、蔗糖、果糖、麥芽糖、木糖）與人工甜味劑（代糖）。代糖的必要條件為低熱量、對人體無毒、不易導致蛀牙、無怪味、合成方式可以大量生產且成本不可過高。

人工甜味劑又可區分為化學合成物及半天然物。

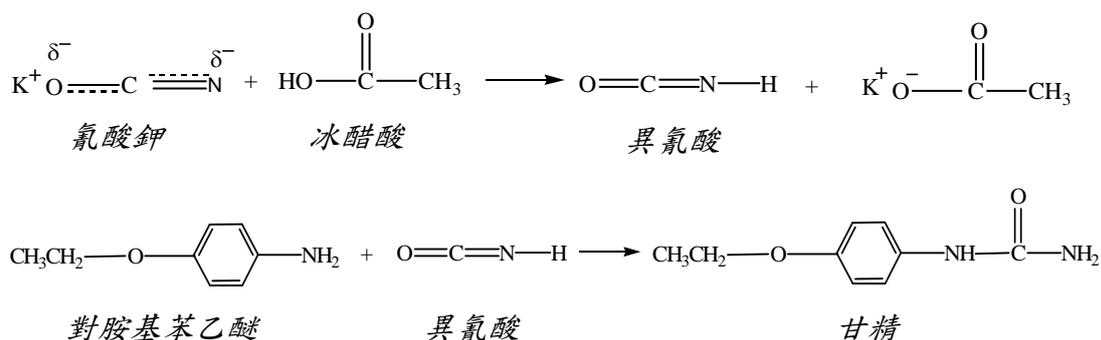
化學合成物：糖精及其鈉鹽、環己基代磺醯胺酸鈉、環己基代磺醯胺酸鈣、甘精

半天然物：糖醇類（D-木糖醇、D-山梨醇、D-甘露醇）、胺基酸、脞類（阿斯巴甜、甘胺酸、甘草素、甜菊精）

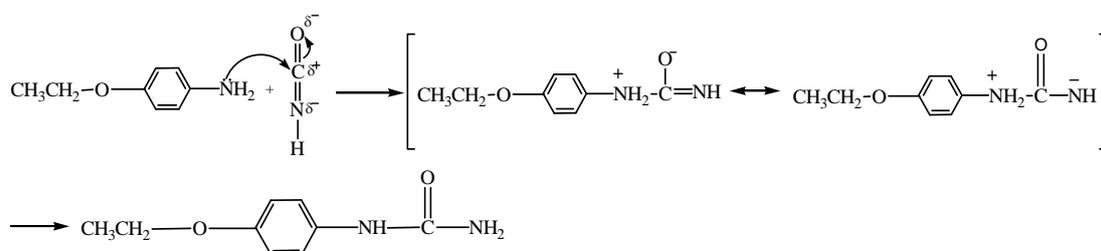
題目 甘精的合成

本題的目的是依合成步驟合成甘精並將其粗產物做分離與再結晶。

甘精是由對胺基苯乙醚和異氰酸的反應而得。而異氰酸可由氰酸鉀與冰醋酸反應而得。反應方程式如下：



此反應的反應機構：對胺基苯乙醚中胺基具有未鍵結電子對的氮對異氰酸缺電子的碳作親核性攻擊，而生成具有共振結構的中間產物。再將氮原子上的質子（H⁺）轉移至另一氮原子上，而得最終產物。



【操作方法】

1. 將對胺基苯乙醚和異氰酸置於乾淨的容器中攪拌，**不需加熱**即可得到甘精粗產物。請按照下列安全劑量進行實驗。

對胺基苯乙醚：1.4 g (精確重量標示於樣品瓶上)

氰酸鉀：5 ml, 4M

冰醋酸：2 ml

註 1：對胺基苯乙醚為限量藥品，須將前次實驗結果作廢繳回後方可再取，僅有三次機會。

2. 收集粗產物以再結晶法純化（詳見附錄三：再結晶法的步驟），並加入脫色碳去除雜質及脫色。

註 2：產物若有烘乾需求者，請將產物放置於培養皿由監考人員協助烘乾。烘乾時間請自行決定，烘箱溫度：110°C。

註 3：純度量測以熔點為準，監試人員會協助熔點的測量（不限次數可重複測量）。

註 4：評分以產物之純度比例偏重。

請於下午 3 點，請將最後產物與答案卷交與監試人員，做最後的秤重與熔點測量，產物交上後將不再發回，請注意繳交產物時間。

【注意事項】

1. 對胺基苯乙醚有毒性，避免吸入及皮膚接觸。冰醋酸具刺激性，避免皮膚接觸。請全程配戴口罩、手套。
2. 使用冰醋酸時，需將冰醋酸加入水中，**不可**將水加入冰醋酸以免發生危險。
3. 加入脫色碳時需遠離加熱板，避免脫色碳噴出造成危險。
4. 廢液要回收，放置至指定的器皿內。不可任意丟棄，以免污染環境。

實驗藥品目錄

- * 所有藥品均含測試量，請謹慎使用。
- * 所有藥品罐均已編號，可依編號清點。
- * 各種藥品之取用，請使用乾淨藥品匙，避免污染藥品。
- * 若有缺化學藥品，請通知監試人員（若用完需再補充，需扣總分 10 分）。
- * 去離子水各組一桶，放置於桌上。
- * 冰塊置於公用桌上。

以下經確認無誤，請試前檢查人員簽名：_____。

以下經確認無誤，請與試人員檢查簽名：_____。

各組藥品（清點確認無誤時請打✓！）

編號	英文藥品名稱	中文藥品名稱	狀態 固/液	濃度	供給量	盛裝容器	清點 確認	試前 檢查
1	Acetone	丙酮	液	99%	500 mL X2	洗滌瓶 2 瓶	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2	Bromine water	溴水	液	1%	20 mL	20-mL 棕色瓶	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3	Carbon	脫色碳	固	--	10 g	50-mL 樣本瓶	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4	chromogenic agent	顯色劑	液	0.032M	50mL	50-mL 棕色瓶	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5	Ethanol	乙醇	液	95%	50 mL	50-mL 樣本瓶	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6	p-Ethoxyaniline	對胺基苯乙醚	液	98%	1.4 g	請洽監試人員	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
7	Ethyl acetate	乙酸乙酯	液	99%	100 mL	100-mL 樣本瓶	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8	Fehling's solution-A	斐林試劑-A	液	0.27M	100 mL	100-mL 樣本瓶	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
9	Fehling's solution-B	斐林試劑-B	液	1.2M	100 mL	100-mL 樣本瓶	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
10	Ferric sulfate	硫酸鐵	固	--	50 g	50-mL 樣本瓶	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
11	Glacial acetic acid	冰醋酸	液	99%	20 mL	20-mL 樣本瓶	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
12	Glucose unknown	葡萄糖未知液	液	未知	30 mL	50-m 樣本瓶	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
13	Iodine solution	碘液	液	5.25M	20 mL	20-mL 樣本瓶	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
14	Methanol	甲醇	液	99%	100 mL	100-mL 樣本瓶	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
15	Potassium cyanate	氰酸鉀	固	--	20 g	50-mL 樣本瓶	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
16	Potassium permanganate	過錳酸鉀	固	--	4 g	20-mL 樣本瓶	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
17	Resorcinol	間苯二酚	液	0.1M	20 mL	20-mL 樣本瓶	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
18	Sodium hydroxide	氫氧化鈉	固	--	2 g	20-mL PE 瓶	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
19	Sodium oxalate	草酸鈉	固	--	2 g	20-mL 樣本瓶	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
20	Sulfuric acid	濃硫酸	液	18M	100 mL	100-ml 樣本瓶	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

編號	英文藥品名稱	中文藥品名稱	狀態 固/液	濃度	供給量	盛裝容器	清點 確認	試前 檢查
21	Unknown-1	未知醣-1	液	未知	30 mL	50-mL 樣本瓶	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
22	Unknown-2	未知醣-2	液	未知	30 mL	50-mL 樣本瓶	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
23	Unknown-3	未知醣-3	液	未知	30 mL	50-mL 樣本瓶	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

實驗器材儀器目錄

* 所有器材均清點過，請謹慎使用。

* 依英文字母排列

* 若有缺器材，請通知監試人員（若損毀，需扣總分5分，不得補發）。

* 請於競賽開始三十分鐘內清點完成，否則不予補發。

以下經確認無誤，請試前檢查人員簽名：_____。

以下經確認無誤，請與試人員檢查簽名：_____。

各組器材（清點確認無誤時請打✓！）

編號	器材英文名稱	器材中文名稱	尺寸	數量	備註	清點 確認	試前 檢查
1	Beaker	燒杯	50 mL	2		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2	Beaker	燒杯	100 mL	4		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3	Beaker	燒杯	250 mL	2		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4	Beaker	燒杯	400 mL	2		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5	Büchner funnel	陶瓷漏斗	5.5 cm	2		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6	Buret	滴定管	50 mL	2		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
7	Burette clamp	滴定管夾	-	1	置於桌上	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8	capillary tube	點片用毛細管	-	12	置於有蓋試管中	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
9	Clamp holder and Three-finger clamp	三叉夾組	-	4	2大2小	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
10	Erlenmyer flask	錐形瓶	50 mL	2		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
11	Erlenmyer flask	錐形瓶	125 mL	4		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
12	Erlenmyer flask	錐形瓶	250 mL	2		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
13	Filter flask	抽濾瓶	250 mL	2		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
14	Filter Paper	濾紙	55 mm	1 盒		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	Filter Paper	濾紙	110 mm	1 盒		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
15	Forceps	鑷子	-	2		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
16	Funnel	漏斗	-	2		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
17	Graduate cylinder	量筒	10 mL	2		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
18	Graduate cylinder	量筒	100 mL	1		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

編號	器材英文名稱	器材中文名稱	尺寸	數量	備註	清點 確認	試前 檢查
19	Laboratory spatulas	刮勺	-	5	3(圓頭), 2(一尖一扁)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
20	Plastics dropper	塑膠滴管	-	15		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
21	Safety pipeter	安全吸球	-	2		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
22	Steel ring	缺口環	-	2	置於桌上	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
23	Steel stand	鐵架	-	2	置於桌上	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
24	Stir bar	攪拌子	5 cm	2		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
25	Stirring Rod	玻棒	20 cm	4		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
26	Test Paper	廣用試紙	一束	1	置於 20-mL 樣品瓶中	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
27	Test Tube Rack	試管架	20 孔	2		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
28	Test-tube	試管	-	10	置於試管架上	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
29	Test-tube brush	試管刷	-	2		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
30	Thermometer	溫度計	200°C	2		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
31	Thin-layer chromatography	薄層色層分析片 (TLC)	-	4	置於 100-mL 樣品瓶中	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
32	Thin-layer chromatography tank	薄層色層分析槽	-	1		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
33	Volumetric flask	定量瓶	10 mL	1		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
34	Volumetric flask	定量瓶	100 mL	1		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
35	Volumetric flask	定量瓶	250 mL	1		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
36	Volumetric pipet	定量吸管	10 mL	1		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
37	Volumetric pipet	定量吸管	25 mL	1		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
38	Wash Bottle	洗滌瓶	250 mL	4		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
39	Watch glass	錶玻璃	8 cm	2		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

2 其他

中文名稱	數量	備註
夾鏈袋	1個	已編號，裝入一片最佳TLC片繳回評分
培養皿	2個	已編號並事先秤重，擇一裝入產物甘精繳回評分
實驗用手套	4雙	尺寸不合可更換
口罩	4個	弄髒或有需要再向監考老師拿(藍衣服)
標籤紙	2張	有需要可再向監考老師拿(藍衣服)
秤量紙	1包	
衛生紙	1包	有需要可再向監考老師拿(藍衣服)
剪刀	1把	
鋁箔	1張	有需要可再向監考老師拿(藍衣服)
鉛筆	1支	
有機廢液回收瓶	1個	1L錐形瓶+漏斗，置於桌上
無機廢液回收瓶	1個	1L錐形瓶+漏斗，置於桌上
垃圾袋	1個	實驗桌旁邊
麻布手套	1雙	

各組儀器

器材英文名稱	器材中文名稱	數量	備註
Electronic Balance	電子天平	1	桌面上
Hot plates	加熱攪拌器	2	桌面上
Water pump	水幫浦	1	水槽旁

公用儀器

器材英文名稱	器材中文名稱	數量	備註
Oven	烘箱	2	請詢問監考老師(藍衣服)
Melting point	測熔點儀	2	請詢問監考老師(藍衣服)

附錄

附錄一、藥品性質及危險性

附錄二、過錳酸鉀的標定

附錄三、再結晶法

附錄四、週期表

附錄一、藥品性質及危險性：(依英文字母排列)

No.	英文名稱	中文名稱	化學式	藥品性質及危險性
1	Bromine	溴	Br ₂	<p>【藥品性質】 暗紅棕色液體，有刺激性煙霧；溶於一般有機溶劑、微溶於水；會腐蝕大部金屬，包括鉑及鈮，與鋁起激烈反應，與鉀起爆炸性反應；乾燥溴不會侵蝕鉛、鎳、鎂、鈹、鐵、鋅及鈉；沸點 58.8°C，凝固點-7.3°C，比重 3.11(20/4°C)，蒸氣密度 5.51(15°C)，25.7 磅/加侖，比熱 0.107 卡/克。</p> <p>【危險性】 攝食及吸入有劇毒；會嚴重刺激皮膚；空氣中容許量 0.1 ppm；每立方公尺空氣 0.7 mg；強氧化劑，與有機物接觸可能起火。</p>
2	Carbon	脫色碳 (活性碳)	C	<p>【藥品性質】 活性碳是黑色粉末狀或顆粒狀的無定形碳。主成分除了碳以外還有氧、氫等元素。是一種多孔碳，堆積密度低，比表面積大。難溶於水。</p> <p>活性碳的用途很多。可用於液相脫色，脫臭精製。粒狀炭應用於氣相吸附，溶劑回收，空氣淨化，香煙濾嘴，此外還可用於氯乙烯、醋酸乙烯合成催化劑，貴金屬催化劑的載體。</p>
3	Copper Sulfate	硫酸銅	CuSO ₄	<p>【藥品性質】 藍色結晶或藍色結晶性丸粒或粉末。空氣中漸風化，脫水時為白色，作嘔金屬味。溶於水，甲醇；略溶於酒精與甘油。比重 2.284。</p> <p>【危險性】 食入有毒；強刺激性。</p>
4	Dulcin	甘精	C ₉ H ₁₂ N ₂ O ₂	<p>【藥品性質】 白色片狀晶體。1884 年 Joseph Berlinerbau 發現，七年後量產用來取代另一種人工甜味劑 saccharin。密度 1.199g/cm³(25°C)，熔點 173-174°C。可溶於水(1g/800g 20°C, 1g/20g 100°C 水)、酒精(1g/25ml 酒精)等溶劑。</p>
5	p-Ethoxyaniline	對胺基苯 乙醚	C ₈ H ₁₁ NO	<p>【藥品性質】 無色油狀液體。暴露於空氣和日光中逐漸變成紅棕色至棕色。密度 1.06 g/cm³(15°C)，熔點 2.4°C，沸點 254.2°C，折射率 1.5528。不溶於水和無機酸、溶於乙醇、乙醚、氯仿。由對硝基氯苯與乙醇、氫氧化鈉在二氧化錳催化劑作用下進行乙氧基化反應得到對硝基苯乙醚，再用硫化鈉或硫黃還原，或經催化加氫製得。也可以由硝基苯在硫酸存在下，以氧化鎳為催化劑，二甲基亞砷為促進劑，與無水乙醇進行乙氧基化，並還原製得。</p>
6	Ethyl Acetate	乙酸乙酯	C ₄ H ₈ O ₂	<p>【藥品性質】 無色液體，有香氣。溶於氯仿，酒精及乙醚；略溶於水。沸點 77 °C，蒸氣壓 73 mm(20 °C)，凝固點-83.6 °C，密度 0.8945 g/ml(25°C)，閃點-44 °C。自燃溫度 426 °C。</p> <p>【危險性】 易燃，起火危險及爆炸危險，在空氣中可燃範圍 2.2~9%，人體吸入或皮膚吸收具中度毒性。對眼睛及皮膚有刺激性。空氣中容許量 400ppm。</p>

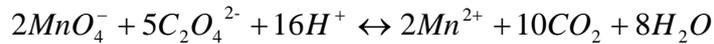
No.	英文名稱	中文名稱	化學式	藥品性質及危險性
7	Ferric Sulfate	硫酸鐵	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	【藥品性質】 黃色結晶，或灰白色粉末。比重(a)3.097，(b)2.0-2.1；熔點分解(480°C)；(a)微溶於水，(b)易溶於水。封緊；遠離光。不可燃。低毒性。
8	Fructose	果糖	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	【藥品性質】 白色晶體，可溶於水，乙醇，及乙醚。熔點 103-105 °C(分解)。旋光度-89 到-91。可燃。無毒。
9	Glacial Acetic Acid	冰醋酸	CH_3COOH	【藥品性質】 分子量 60.05，純的無水乙酸（冰醋酸）是無色的吸濕性固體。是一種有機一元酸，為食醋內酸味及刺激性氣味的來源。凝固點為 16.7 °C，沸點 118.1°C，凝固後為無色晶體，密度 1.04 g/cm ³ 。是一種弱酸(pKa 為 4.76)。 【危險性】 乙酸是具有腐蝕性的，其蒸汽對眼和鼻有刺激性作用。
10	Glucose	葡萄糖	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	【藥品性質】 無色結晶或白色顆粒粉末；無臭；甜味；比重 1.544；熔點 146 °C；溶於水，微溶於酒精；為 D 組態及右旋光，可燃。無毒。
11	Isocyanic Acid	異氰酸	HNCO	【藥品性質】 有強烈乙酸氣味的液體或氣體、為氰酸的互變異構體。密度 14.4 g/cm ³ (20°C)，熔點-86°C，沸點 23.5°C，可溶於水、甲苯、苯、乙醚。在蒸汽狀態或乙醚溶液中游離酸只以異氰酸形式存在(H-N=C=O)，而不是氰酸(H-O-CN)與異氰酸(H-N=C=O)的混合物。異氰酸可以通過 $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3 \rightarrow 3 \text{HNCO}$ 由三聚氰酸製取。 【注意】 在本實驗中，HNCO 是藉由氰酸根鹽類(例如 KOCN)與冰醋酸氫化而製備而得。在有水的環境中時，非常容易發生水解而分解為 CO_2 及 NH_3 ($\text{HNCO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NH}_3$)。因此通常在需要將異氰酸作為反應物的實驗當中，會直接於反應瓶內合成出異氰酸並馬上與反應瓶內的化合物直接發生化學反應，以免發生危險或產率降低的情形。 【危險性】 異氰酸是一種有高度毒性和刺激性的物質，會危害到人體的健康。
12	Methanol	甲醇	CH_3OH	【藥品性質】 澄清，無色之高極性液體。與水，醇類及乙醚可互溶。比重 0.7924，凝固點-97.8°C，沸點 64.5°C，折射率 1.329 (20°C)，黏度 0.00593 poise (20°C)，蒸氣 92 毫米 (20°C)，閃點(開皿)12.2°C，自燃溫度 464°C。 【危險性】 可燃，小心煙火，攝食具毒性(失明)空氣中容許量 200 ppm。空氣中爆炸極限 6~36.5%(體積比)。

No.	英文名稱	中文名稱	化學式	藥品性質及危險性
13	Potassium Cyanate	氰酸鉀	KOCN	<p>【藥品性質】一種白色結晶。可溶於水 (75g/100g 水)，微溶於苯、乙醇、乙醚等有機溶劑。密度 2.05 g/cm³，熔點 700 °C，可用尿素與碳酸鉀反應製備，用於有機合成原料、製藥原料等。</p> <p>【危險性】在許多媒體報導當中常常將劇毒物質氰化鉀 (KCN) 錯誤地寫成氰酸鉀，但實際上兩者極為不同，氰酸鉀 (LD50 841 mg/kg 體重) 的毒性較氰化鉀 (LD50 5-10 mg/kg 體重) 低，不過在接觸眼睛的時候會造成腫癢的現象。</p>
14	Potassium Iodide	碘化鉀	KI	<p>【藥品性質】白色晶體，粒狀或粉末；強苦鹹味。溶於水，乙醇，丙酮及甘油。比重 3.123，熔點 686 °C，沸點 1330 °C。低毒性。</p>
15	Potassium Permanganate	過錳酸鉀	KMnO ₄	<p>【藥品性質】暗紫晶體；藍色金屬光澤；甜，澀味，無臭。溶於水，丙酮，甲醇。為乙醇分解；比重 2.7032；熔點在 240 °C 分解；氧化物。</p> <p>【危險性】接觸有機物起火，爆炸之虞。強力氧化劑。</p>
16	Potassium Sodium Tartrate	酒石酸鉀鈉	KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O	<p>【藥品性質】無色透明螢光晶體，或白色粉末，具冷鹹味道。溶於水，不溶於乙醇；在 140 °C 失去結晶水，在 225 °C 以上不穩定；比重 1.77，熔點 70-80 °C 無毒。</p>
17	Resorcinol	間苯二酚	C ₆ H ₄ (OH) ₂	<p>【藥品性質】白色結晶，含雜質時，曝光變成粉紅色，有甜味，比重 1.2717，熔點 110.7 °C，沸點 281 °C，溶於水，酒精，乙醚，甘油，苯及戊醇；微溶於氯仿；可燃，閃點 127 °C，自燃點 607 °C。</p> <p>【危險性】有毒，對皮膚及眼有刺激性，容許量；空氣中 10 ppm。</p>
18	Sodium Hydroxide	氫氧化鈉	NaOH	<p>【藥品性質】白色潮解固體，主要形狀為珠狀或粒狀；也有 50 % 及 73 % 水溶液。在空氣中吸收水及二氧化碳。比重 2.13，熔點 318 °C，沸點 1390 °C。溶於水，乙醇，甘油。</p> <p>【危險性】對組織有刺激性(眼睛，皮膚，黏膜)在水氣存在下對組織有腐蝕性。空氣中容許量 2 mg/m³。吸入劇毒。</p>
19	Sodium Oxalate	草酸鈉	Na ₂ C ₂ O ₄	<p>【藥品性質】白色，晶形粉末；比重 2.34；熔點 250-270 °C (分解)。溶於水；不溶於乙醇。</p> <p>【危險性】食入有毒。</p>
20	Sucrose	蔗糖	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	<p>【藥品性質】硬，白，乾燥結晶，塊狀或粉末，甜味，無臭；可溶於水，微溶於酒精，溶液對石蕊試紙呈中性，比重 1.5877，分解溫度 160-186 °C，可燃，無毒。旋光度 +33.6。</p>

No.	英文名稱	中文名稱	化學式	藥品性質及危險性
21	Sulfuric Acid	硫酸	H ₂ SO ₄	<p>【藥品性質】 強力腐蝕性，濃稠，油狀液體；依純度不同，由無色至暗棕色，與水以各種不同比例互溶。甚具活性；溶解大部分的金屬；濃硫酸具氧化，脫水，磺化大部分的有機化合物，常常引起焦黑。純質比重 1.84；熔點 10.4℃，沸點超過 315-338℃ 範圍，因加熱到 300℃ 以上，失去三氧化硫。</p> <p>【危險性】 毒性，對細胞組織具強烈刺激性。空氣中容許量每立方米 1 毫克。</p>
22	Starch	澱粉	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	<p>【藥品性質】 白色，非晶體，無味粉末或粒狀。可得不同的晶形，包括微晶。在熱水發生不可逆凝膠作用。與甲胺，甲酸及強鹼，金屬鹽在室溫會引起粒子膨脹。</p>

附錄二、過錳酸鉀的標定

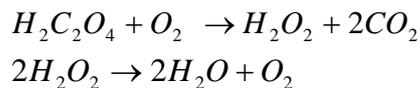
過錳酸鉀固體通常含有些許雜質，故不適合直接以其稱量重量計算標準溶液中過錳酸根離子的濃度。通常需以草酸鈉來標定其濃度。本實驗以草酸鈉標定過錳酸鉀溶液之濃度，反應式如下：



標定過錳酸鉀主要之步驟如下：

1. 精稱草酸鈉（用量請自行斟酌），以2 N-硫酸溶解（1g草酸/500mL 20°C 2 N硫酸溶液），必要時可以加熱溶解。
2. 再以自行配好的過錳酸鉀液緩慢滴定配製的草酸鈉至變色。（保持15~20秒不褪色即為滴定終點）
3. 記錄過錳酸鉀溶液用量並計算過錳酸鉀的當量濃度。

以上述方法進行滴定，約有0.1%~0.4%的草酸會和空氣反應產生過氧化物，此過氧化物在熱溶液中會迅速分解而造成0.2%~0.3%的極微量誤差，反應式如下：



若是為了避免上述誤差，建議可在室溫下加入約90%~95%的過錳酸根溶液反應後，再加熱至55~60°C，然後再進行滴定至終點。

附錄三、再結晶法

利用再結晶的方法來純化有機固體化合物主要原理乃利用適當溶劑將固體化合物溶解，以破壞其晶體的結構，然後使晶體再生長，因異種分子甚少能與另一化合物的晶體結構配合；即所謂“同類互溶”，因此原固體內的雜質遺留在溶液中；而與純晶體分離。

再結晶主要之步驟如下：

1. 選擇適當的溶劑
2. 純化的有機固體溶解在該溶劑中 (最好能形成飽和或過飽和溶液)。
3. 使晶體完全析出，必要時可用輔助結晶的方法(譬如加晶種，或攪動溶液等誘導方法)促進晶體的析出。
4. 將晶體與母液分離。
5. 用微量溶劑洗滌晶體已洗去附著在晶體的母液。
6. 乾燥晶體以除去殘留的溶劑。
7. 測定晶體熔點。
8. 如尚含有雜質，則重複再結晶操作。

由再結晶步驟得知；適當溶劑的選擇最重要，除以同類相溶，作為選擇的通則外，尚須輔以實驗，以作決定。

第十屆清華盃
全國高級中學化學科能力競賽

答案卷

組別：_____

考試日期:102 年 11 月 9 日

考試時間: 09:30~15:30

實作一 醣類的分析

題目一 醣類混合物的定性分析

組別：_____ 記錄者姓名：_____

最佳展開液比例，例如：(甲醇:乙酸乙酯=1:1) 甲醇:乙酸乙酯=_____:			
	若含以下醣類，請打勾並完成右方表格	$R_f = \frac{R_s}{R_m}$	詳述溶液的顏色及用的檢驗試劑
範例	葡萄糖 <input type="checkbox"/>		
	果糖 <input checked="" type="checkbox"/>	$\frac{0.4}{5} = 0.08$	加入斐林試劑呈現紅棕色
	蔗糖 <input type="checkbox"/>		
	澱粉 <input checked="" type="checkbox"/>	$\frac{0.1}{5} = 0.02$	加入碘液呈現紫黑色
未知醣-1	葡萄糖 <input type="checkbox"/>	$\frac{2}{5} = 0.4$	加入斐林試劑呈現紅棕色 加入溴水由黃色退為無色
	果糖 <input type="checkbox"/>		
	蔗糖 <input type="checkbox"/>		
	澱粉 <input type="checkbox"/>	$\frac{0.1}{5} = 0.02$	加入碘液呈現紫黑色
未知醣-2	葡萄糖 <input type="checkbox"/>		
	果糖 <input type="checkbox"/>		
	蔗糖 <input type="checkbox"/>	$\frac{1.5}{5} = 0.3$	加入斐林試劑呈現紅棕色 加入溴水由黃色退為無色 加入間苯二酚試劑呈現紅色
	澱粉 <input type="checkbox"/>	$\frac{0.1}{5} = 0.02$	加入碘液呈現紫黑色
未知醣-3	葡萄糖 <input type="checkbox"/>	$\frac{2}{5} = 0.4$	加入斐林試劑呈現紅棕色 加入溴水由黃色退為無色
	果糖 <input type="checkbox"/>	$\frac{1.9}{5} = 0.38$	加入斐林試劑呈現紅棕色 加入間苯二酚試劑呈現紅色
	蔗糖 <input type="checkbox"/>		
	澱粉 <input type="checkbox"/>	$\frac{0.1}{5} = 0.02$	加入碘液呈現紫黑色

以“一片”最佳黑點呈色的 TLC 片放於夾鏈袋中與答案卷一同交回。

題目二 葡萄糖的定量分析

組別：_____ 記錄者姓名：_____

1. 過錳酸鉀標定

草酸鈉重量(g)	過錳酸鉀體積(ml)	過錳酸鉀濃度(M)

以最佳數據記錄及計算為基準。

請寫出過錳酸鉀濃度的計算式：

$$\frac{0.1091g}{134g/mole} = N \times \frac{10.2ml}{1000ml} \times \frac{5}{2} \Rightarrow N = 0.0319$$

2. 葡萄糖的含量

過錳酸鉀體積(ml)	所含銅重(mg)	葡萄糖含量(mg)
9.4	95.2055	50.0519

以最佳數據記錄及計算為基準。

請寫出葡萄糖含量的計算式：

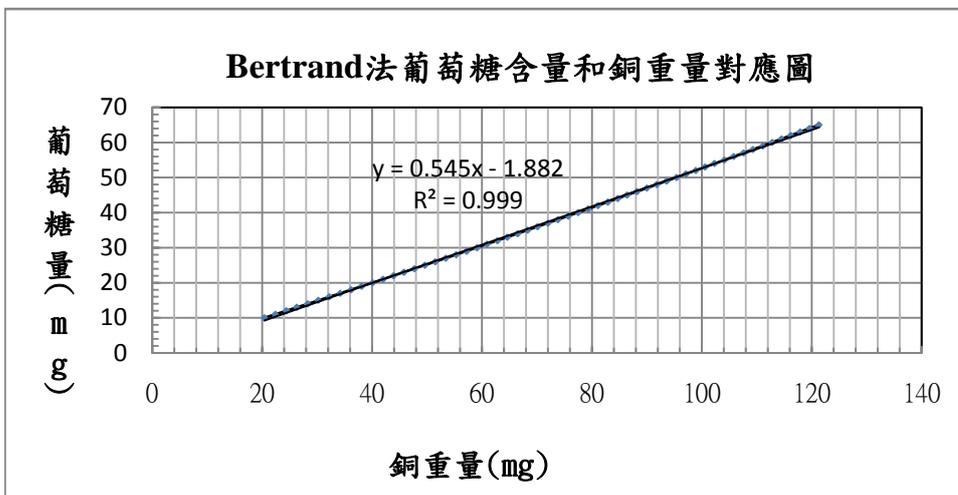
請寫出葡萄糖含量的計算式：

過錳酸鉀莫耳數 (莫耳濃度0.0319M)
 $0.0319M \times 9.4ml = 0.29986(mmol)$

對應的銅莫耳數應為過錳酸鉀的五倍
 $0.29986 \times 5 = 1.4993(mmol)$

對應的銅重量 (銅的原子量63.5)
 $63.5 \times 1.4993 (mg)=95.2055$

查 Bertrand 法糖含量和銅重量對應圖對應，即可得葡萄糖為 50.0519mg



實作二 甘精的合成

題目一 甘精的合成

組別：_____ 記錄者姓名：_____

1. 對氨基苯乙醚重量：

	第一次稱重	第二次稱重	第三次稱重
基苯乙醚重量(g)			
監試人員簽名			

以最後一次重量為計算基準。

2. 請簡述甘精 Dulcin 的合成方式。

1. 取一乾淨的錐形瓶放入攪拌磁石，加入 10ml H₂O，然後再加入 1.4ml (1.4g，0.010mole) p-ethoxyaniline (p-phenetidine) 和 2ml glacial acetic acid，攪拌。
2. 稱 1.6g (0.02mole) potassium cyanate 於另一含有 5ml H₂O 的 50ml 錐形瓶中，攪拌溶解，然後用滴管一滴一滴的滴入步驟(1)中，當開始有 Dulcin 的沉澱生成後，將剩下的 potassium cyanate 溶液全部加入步驟(1)中。
3. 在室溫下靜置 1 小時，偶爾攪拌一下。
4. 加 5ml H₂O 於步驟(3)中，冰浴冷卻混合物，以抽氣過濾法收集產物。
5. 產物以再結晶法純化（詳見實驗再結晶法的步驟），以 30ml~50ml 熱水當溶劑並加入脫色碳去雜質及脫色。
6. 以抽氣過濾收集結晶，烘乾產物，稱重、測熔點、算產率。

3. 產量：_____克，監試人員簽名：_____。

產率：70.37%。

請寫出產率的計算式：

4. 熔點：粗測 172-176 °C。精測 173-174 °C。

監試人員簽名：_____。

5. 晶體形狀：針狀。顏色：白色。