

編號：_____

102 學年度高級中學化學科能力競賽決賽

實作 一 考試時間：100 分鐘 分數：_____

題目：揮發性液體分子分子量的測定

【注意事項】

1. 實驗進行中，請全程穿戴實驗衣、安全護目眼鏡和拋棄式手套。取藥及操作實驗時請遵守實驗安全法則。
2. 實驗桌上之實驗藥品及器材均絕對足夠使用，若因個人因素不慎造成器材藥品破損短缺時，可請求補充，但將視實際情形扣減成績。
3. 實驗過程中所產生的廢液，請務必回收至廢液桶；實驗完畢後請依指示清理桌面。
4. 只可使用試場提供之電子計算機。
5. 本試題共 6 頁(含本頁)，缺頁或破損時，立即尋求補換。
6. 實驗數據須記錄於試卷內規定位置，文字力求清晰，不得潦草。
7. 實驗開始前請務必先在每一張試卷上寫上你的編號。

一、實驗原理

在適當溫度壓力下，利用理想氣體方程式，求得揮發性液體的分子量。

將適量揮發性液體物質放入體積 V 的容器內，在適當溫度(T)與壓力(P)下，使液體完全蒸發成氣態並與容器外的大氣壓力保持平衡，然後將容器內氣態蒸氣冷卻(至室溫)，凝結成液體，秤量此液體的質量 W 。代入理想氣體方程式如下所示，即可計算揮發性液體物質的分子量 M 。

$$PV = nRT = \frac{W}{M} RT \quad R \text{ 為氣體常數}(0.082 \text{ atm} \cdot \text{L/mole} \cdot \text{K})$$

二、實驗器材及藥品

個人藥品： 未知揮發性液體 1 瓶

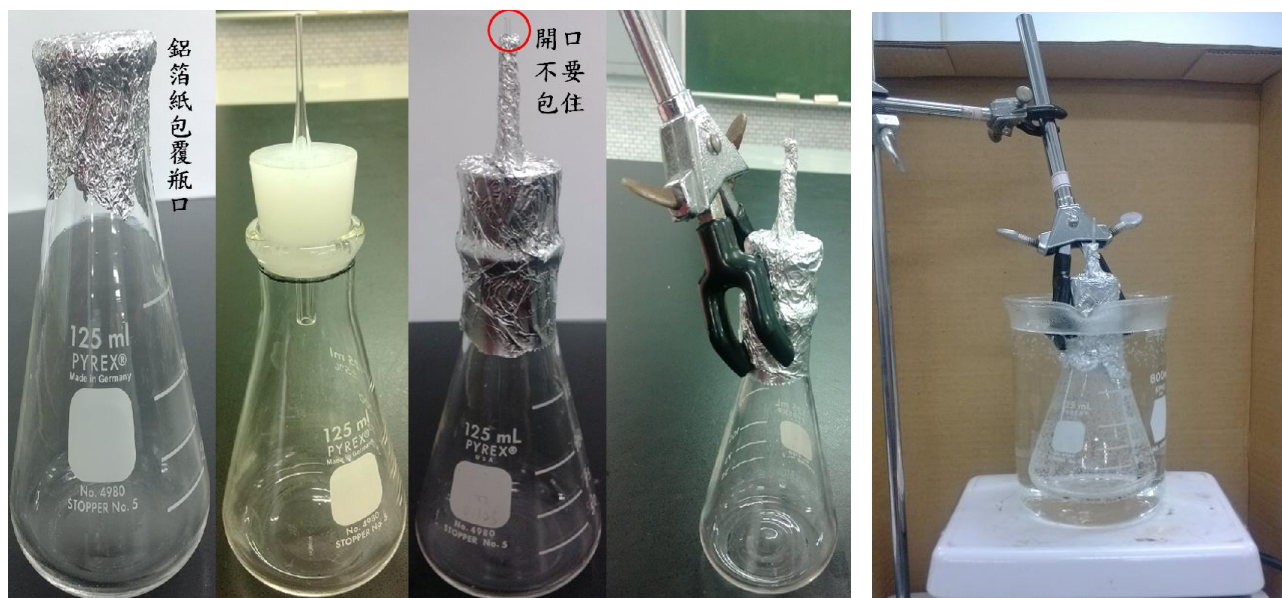
個人器材：

器材/規格	數量	器材/規格	數量
燒杯(800 mL)	1 個	燒杯(600 mL)	1 個
燒杯(400 mL)	1 個	錐形瓶(125 mL)	3 個
玻璃管+矽膠塞	3 個	量筒(10 mL)	1 個
量筒(100 mL)	1 個	三叉夾(大)	1 個
三叉夾(小)	1 個	菱形固定夾	1 個
加熱板	1 台	溫度計	1 支
鋁箔紙	1 張	奇異筆	1 支
洗滌瓶	1 個	抹布	1 條
棉手套	1 雙	刷子及菜瓜布	數個
衛生紙	1 包	口罩	1 個

公用藥品器材：

名稱	名稱	名稱
清洗用丙酮	吹風機	塑膠滴管

三、裝置圖



圖一

圖二

圖三

圖四

圖五

四、實驗步驟

1. 取一乾燥的錐形瓶及插有玻璃管的矽膠塞，直接以清洗用丙酮沖洗錐形瓶及玻璃管，並以吹風機烘乾備用。
2. 將 800 mL 燒杯裝自來水約 600 mL，擦乾燒杯外部水滴，放在加熱板上加熱。
3. 取大小合適的鋁箔紙，覆蓋在錐形瓶口上(如圖一)。待錐形瓶回復至室溫後，以天平秤量錐形瓶+鋁箔紙之總重量，秤到 0.001 g 為止。
4. 將鋁箔紙從錐形瓶上拿起來，放在一旁備用(注意不可沾到水滴或任何藥品)。取未知揮發性液體 2-3 mL，倒入錐形瓶內，將玻璃管+矽膠塞塞緊瓶口，以奇異筆在錐形瓶上標記矽膠塞之底端位置(如圖二)。
5. 另取一張大小合適的鋁箔紙，將鋁箔紙緊緊包覆錐形瓶口、矽膠塞及部分玻璃管(如圖三)。
6. 將裝有丙酮的錐形瓶置於 800 mL 燒杯中，調節錐形瓶及燒杯內水面高度，使燒杯內水面接近錐形瓶口矽膠塞之底端，且錐形瓶底不可接觸燒杯底部(如圖四及五)。
7. 加熱至使水沸騰，調節“加熱調節鈕”至適當刻度，勿使水沸騰太劇烈，並注意錐形瓶內液體是否完全蒸發。

8. 待液體完全蒸發後，繼續加熱(至少 5 分鐘)，確保瓶內蒸氣溫度與水溫相同(溫度計讀值幾乎不變)，記錄當時之水溫，同時將錐形瓶取出，放入裝有冷水的燒杯中令其冷卻至室溫(注意瓶口的溫度亦須冷卻至室溫)。
9. 冷卻後(瓶內有液滴出現)，取出錐形瓶，撕去鋁箔紙，用衛生紙把錐形瓶及矽膠塞周圍的水分徹底吸乾(特別注意瓶口和塞子接合處及塞子和玻璃管接合處有無水痕吸附，若有要用衛生紙吸乾)。
10. 拔去玻璃管+矽膠塞，將步驟 4 備用的鋁箔紙迅速再蓋住錐形瓶口。
11. 確定錐形瓶回復至室溫後，秤量錐形瓶+鋁箔紙+凝結液體之總重量，秤到 0.001 g 為止。
12. 將錐形瓶裝滿自來水，把矽膠塞+玻璃管塞回瓶口至矽膠塞之底端與奇異筆畫記痕跡同高。將錐形瓶內的水倒入量筒中，量取水的體積。
13. 由理想氣體方程式計算未知揮發性液體的分子量。
14. 另取新的錐形瓶，矽膠塞+玻璃管，依步驟 1-13 再操作兩次。
15. 由三次實驗數據，估算未知揮發性液體的分子量。

五、實驗結果◎ 大氣壓力 P ：_____。(將黑板所提供的數值填入)

◎ 實驗記錄：(45%)

	未知揮發性液體 (1)	未知揮發性液體 (2)	未知揮發性液體 (3)
錐形瓶+鋁箔紙之總重量			
加熱冷卻後，錐形瓶+鋁箔紙+凝結液體之總重量			
凝結液體之重量			
沸水溫度 T			
水的體積			
計算所得蒸氣分子量			

由三次實驗數據處理後的蒸氣分子量 (35%)	
------------------------	--

六、實驗問題

1. 加熱時，若錐形瓶浸入燒杯內水浴高度過低，對所算出分子量有何影響？(4%)
2. 若用此方式分別測量乙醇及丙酮分子量，何者誤差較大？試解釋之。(6%)
3. 試說明使用兩次鋁箔紙在本實驗裝置上的用途各為何？(6%)
4. 依據本實驗的原理及方法，若已排除上述的誤差原因，就你所知，試寫出最可能產生誤差的根本因子。(4%)

編號：_____

102 學年度高級中學化學科能力競賽決賽

實作 二

考試時間：100 分鐘

分數：_____

題目：< 2-(4-methoxyphenyl)-3-nitro-2H-chromene > 的合成

【注意事項】

1. 實驗進行中，請全程穿戴實驗衣、安全護目眼鏡和拋棄式手套。取藥及操作實驗時請遵守實驗安全法則。
2. 實驗桌上之實驗藥品及器材均絕對足夠使用，若因個人因素不慎造成器材藥品破損短缺時，可請求補充，但將視實際情形扣減成績。
3. 實驗過程中所產生的廢液，請務必回收至含氯廢液桶；實驗完畢後請依指示清理桌面。
4. 只可使用試場提供之電子計算機。
5. 本試題共 8 頁(含本頁)，缺頁或破損時，立即尋求補換。
6. 實驗數據須記錄於試卷內規定位置，文字力求清晰，不得潦草。
7. 實驗開始前請務必先在每一頁試卷上寫上你的編號。

公用實驗器材及藥品

毛細管	二氯甲烷
紫外線燈 (UV 燈)	熱水
10 mL 量筒	膠帶
碎冰塊	水楊醛標準液
工業級丙酮 (已裝於洗瓶中，清洗用)	1-甲氧基-4-(2-硝基乙烯基)苯的標準液
TLC 的展開液(Hexane : EA = 10 : 1)	

個人實驗器材 (每人一份)

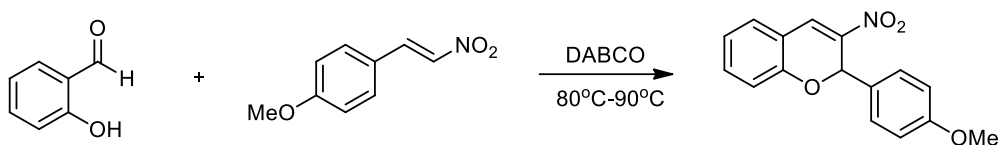
TLC 的展開槽 (1 個)	金屬鐵鍋 (1 個)
薄層色層分析片 (TLC 4 片 ; 5 cm*2 cm)	125 mL 錐形瓶 (1 個)
棉質手套 (1 雙)	1.5 mL 塑膠製離心瓶 (1 個)
濾紙 (2 張)	玻璃漏斗 (1 個)
塑膠滴管 (2 支)	加熱板 (1 台)
磁石 (或稱為攪拌子 1 個)	溫度計 (1 支)
刮勺 (1 支)	三叉夾 (1 支)
鑷子 (1 支)	磁石吸取棒 (1 支)
藍色塑膠墊 (1 個)	拋棄式手套 (1 雙，可隨時更換)
25mL 量筒 (1 個)	活性碳口罩 (1 個，可隨時更換)
菱形夾 (1 個)	升降台 (1 座)
蒸餾水 (1 瓶)	衛生紙 (1 包)
抹布 (1 條)	試管刷 (大，中，小各一支)
菜瓜布 (1 個)	
已秤重並編號的 20 mL 樣品瓶 1 個 (至講桌抄錄空瓶重並記錄至第 7 頁)	

實驗藥品 (每人一份)

- 0.997g 的水楊醛 (Salicylaldehyde) – 精稱於 50 mL 圓底瓶中
- 0.358g 的 1-甲氧基-4-(2-硝基乙烯基)苯 ((E)-1-methoxy-4-(2-nitrovinyl)benzene)
- 0.224g 的 1,4-二氮雜二環[2.2.2]辛烷 (DABCO)
- 丙酮
- 正乙烷

(水楊醛、1-甲氧基-4-(2-硝基乙烯基)苯以及 1,4-二氮雜二環[2.2.2]辛烷均已事先精稱完畢，可直接進行反應，無需再秤。)

實驗原理



(一) 再結晶(Recrystallization)

再結晶(Recrystallization)對化學物質尤其是固體而言是一種非常重要的純化技巧，在實驗室純化固體所用的結晶方式，首先是將固體或黏稠狀的混合物完全溶解在適當及適量的熱溶劑中，待溶液冷卻至某個溫度時，將會形成過飽和的溶液而使固體結晶出來。在此狀況下，分子會逐漸堆積在晶格上，形成高純度而排列整齊的晶體，而在形成晶體的過程中，因為雜質的溶解度較大且濃度並未到達過飽和，所以會繼續溶解在溶液中而不會形成結晶，如此便可達到純化固體的效果。最後再將所得到的結晶用過濾法(或其他方法)分離，並用冷的溶劑洗滌晶體表面的雜質，乾燥後得到晶體。

(二) 薄層色層分析法(Thin-Layer Chromatography；簡稱 TLC)

除了蒸餾、萃取和再結晶的方法外，層析法(Chromatography)也是一種高效率分離混合物的方法。層析法廣泛的定義為利用不同的化合物在靜相(stationary phase)與動相(mobile phase)之間的分布不同來分離混合物的方法。層析的種類繁多，管柱層析法(Column Chromatography)和薄層色層分析法(Thin-Layer Chromatography)是實驗室中常用的方法。本實驗將專注於薄層色層分析法的介紹。

薄層色層分析法(Thin-Layer Chromatography；簡稱 TLC)是用鋁礬土(alumina)、矽膠(silica gel)或其他已含有膠結劑(常用的是硫酸鈣)的物質，混成稀泥後，均勻的塗抹在乾淨的玻璃片、鋁片或膠片上，待乾燥後，就形成了靜相的薄層，藉此來進行混合物的分離。將欲分離的試樣溶液，用毛細管點在層析片的一端，量越少分離的效果越好越明顯，然後放入盛有少量展開液的展開槽中，透過毛細現象，混合物中不同的化合物，因其與靜相、動相之間的吸附程度、親和力的不同，故展開劑會攜帶著不同成分，沿著薄層板緩緩上升，而將各成分分離開來。可藉由物理或化學方法呈色，由呈色的位置來計算各成分移動的距離，並與展開劑移動的距離之比值，得 R_f 值。此數值為該化合物於此展開劑的特性，可作鑑定、分離混合物之最佳條件之用。

$$R_f = \frac{\text{化合物上升的高度}}{\text{展開劑前沿上升的高度}}$$

薄層層析在有機化學上有很多重要的用途：

- (1) 估計兩化合物是否相同； R_f 值不同的，必為不同的化合物，但 R_f 相同的，則不一定是相同的化合物。
- (2) 決定混合物至少含有幾種不同成分。
- (3) 可檢視化學反應進行的程度。

實驗步驟

★本實驗之藥品及產物具有揮發性氣味及刺激性，在實驗的過程中請全程戴上

活性碳口罩及拋棄性手套

反應產物的生成

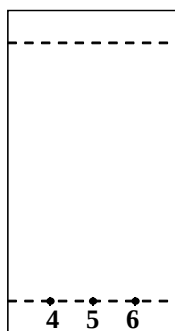
1. 首先檢查已裝有 0.977 g 水楊醛的 50 mL 圓底瓶。
2. 將 50mL 圓底瓶以三叉夾及菱形夾固定在鐵架上。
3. 將磁石(或稱為攪拌子) 放入步驟1的圓底瓶中。
4. 之後將離心瓶內 0.358 g 的 1-甲氧基-4-(2-硝基乙烯基)苯以及 0.224 g 的 1,4-二氮雜二環[2.2.2]辛烷 (英文簡稱為 DABCO)，加入至步驟1的圓底瓶中，在不使用溶劑的狀態下，將圓底瓶置於 80 ~ 90 °C 裝有水的金屬鐵鍋中，利用水浴法隔水加熱，以加速反應。
(熱水可至前方的公用熱水鍋拿取)
5. 反應經過數分鐘後，即可開始進行薄層色層片 (TLC) 的分析，直到反應結束為止(根據助教預作結果，整體反應時間不會超過 20 分鐘)，分析步驟如下述 6-10。
6. 首先至前方的講桌處拿取毛細管，之後從反應瓶中沾取少量的混合物，輕輕地點在薄層色層分析片(TLC 片)上，標示為2的位置。(請輕輕點在所指定的位置上，如下圖)



7. 在講桌處，使用另一支毛細管，沾取少量的水楊醛標準液，輕輕地點在標示為1的位置，以及使用另一支毛細管沾取少量的 1-甲氧基-4-(2-硝基乙烯基)苯的標準液輕輕地點在標示為3的位置。(請輕輕點在所指定的位置上，如上圖)。亦即：左邊1 為水楊醛的標準液，中間2 為反應的溶液，右邊3 為 1-甲氧基-4-(2-硝基乙烯基)苯的標準液。
8. 至前面講桌領取約 2 mL 的展開液，加到展開槽中，之後將步驟 7 的 TLC 片置於展開槽中，待展開液移動到 TLC 片上方已事先畫好的特定位置時，用鑷子迅速將 TLC 片取出。
9. 將步驟 8 的 TLC 片，置於紫外線燈(UV 燈)下，觀察是否有吸收，並用鉛筆輕輕地描繪出有 UV 吸收的位置。
10. 持續觀察 TLC 片的分析，直到反應瓶中 1-甲氧基-4-(2-硝基乙烯基)苯的起始物消失時，表示反應已完畢。
11. 確定反應完畢後，將顯示為反應完畢並已描繪出 UV 吸收位置的 TLC 片，貼到實驗紀錄(一)中所指定的位置上。(請至前面講桌拿取膠帶)

產物的再結晶

12. 反應完畢後將圓底瓶移出水浴鍋，並置於藍色塑膠墊上，使其略為降溫。
13. 接著拿著圓底瓶移至前面公用講桌，量取 4 mL 的二氯甲烷，加入反應瓶中，再將反應瓶置於 30 ~ 40 °C 的熱水浴中將固體溶解，當固體完全溶解後，利用磁石吸取棒將磁石吸出。
14. 接著量取 15 mL 的正己烷，加入反應瓶中，並將反應瓶移置冰浴中靜置，等待結晶出現。
15. 將經過再結晶程序後所生成的產物(應為黃色固體)，利用重力過濾法或傾析法的方式與溶液分離並收集之，圓底瓶內殘留的固體可用正己烷清洗。
16. 重力過濾或傾析完畢後，將黃色固體轉移至 20 mL 的樣品瓶中。(樣品瓶已秤重並編號，僅須至講桌將樣品瓶重量抄錄至第 7 頁)
17. 利用刮勺，刮取少量的黃色固體產物，並將其置於塑膠製離心瓶中，再用少量的丙酮溶解之。
18. 用毛細管從步驟 17離心瓶中沾取少量的溶液，輕輕地點在薄層色層分析片 (TLC 片) 上標示為 5 的位置。(請輕輕點在所指定的位置上，如下圖)



19. 再以毛細管分別沾取少量水楊醛的標準液輕輕地點在標示為 4 的位置，以及少量 1-甲氧基-4-(2-硝基乙烯基)苯的標準液輕輕地點在標示為 6 的位置。(請輕輕點在所指定的位置上，如上圖)。亦即：左邊 4 為水楊醛的標準液，中間 5 為離心瓶中的溶液，右邊 6 為 1-甲氧基-4-(2-硝基乙烯基)苯的標準液。
20. 請至前面講桌領取約 2 mL 的展開液，加到展開槽中，之後將 TLC 片置於展開槽中，待展開液移動到 TLC 片上方已事先畫好的特定位置時，用鑷子迅速將 TLC 片取出。
21. 將步驟 20 的 TLC 片，置於紫外線燈(UV 燈)下，觀察是否有吸收，並用鉛筆輕輕地描繪出有 UV 吸收的位置。
22. 將已描繪出 UV 吸收位置的 TLC 片，貼到實驗紀錄(一)中所指定的位置上。(請至前面講桌拿取膠帶)。
23. 將 20 mL 樣品瓶交給監考老師，實驗結束後監考老師統一烘乾，代測其熔點、純度及產率。

實驗紀錄

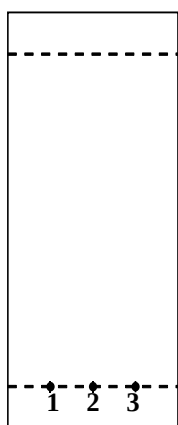
(一) 請將已描繪出 UV 吸收位置的 TLC 片用膠帶貼在下方所指定的位置上。

(5 x 2 = 10 分)

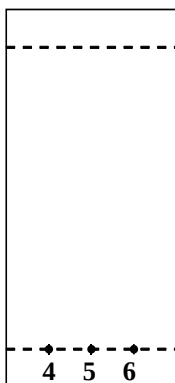
起始物位置正確，反應物位置者正確者得 5 分

起始物位置相反，反應物位置者正確者得 5 分

起始物位置正確或相反，但反應物無法辨識位置者得 3 分



(步驟 11 的 TLC 片)



(步驟 22 的 TLC 片)

(二) 產物的產率及純度

產物的重量： _____ g - _____ g
(不含蓋的樣品瓶加產物的重量) (不含蓋樣品瓶重量)

= _____ g

(假設原子量 H : 1.00 ; O : 16.00 ; C : 12.00 ; N : 14.0)

請寫出此反應產物之分子式：C₁₆H₁₃NO₄

請寫出此反應產物之分子量： 283

(下列請詳列計算式)

(a) 產物理論克數：_____ g (5分)

1. 需詳列正確計算式並且答案也正確者才得五分
2. 無計算式僅出現答案不給分
3. 計算式錯誤答案正確也不給分
4. 有正確計算式但答案錯誤給三分。

1-甲氧基-4-(2-硝基乙烯基)苯為限量試劑= $\frac{0.358}{179} \times 283 = 0.566 g$

(b) 實際產率(由監考老師代測): _____ % (50 分)

產率在 1-50% 才給分，得分 = $Y\% \times 1 \text{ point} / \%$

若產率 $\geq 50\%$ 時，光譜純度佳且熔點在標準範圍內(即得 10 分者)，才可得滿分 50 分。

但若有下列其中一種情形出現則分數需打八折，兩種情形皆發生則分數需打七折：

1. 譜純度不佳 (有溶劑峰，起始物，雜質等...)
2. 熔點範圍得分為 0 者

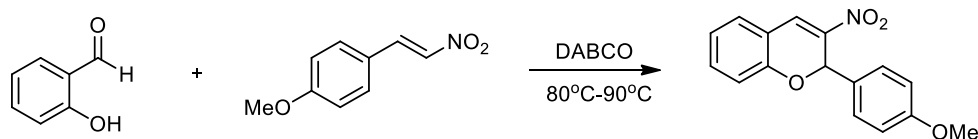
產率	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
分數	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
八折	0.8	1.6	2.4	3.2	4	4.8	5.6	6.4	7.2	8
七折	0.7	1.4	2.1	2.8	3.5	4.2	4.9	5.6	6.3	7
產率	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
分數	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
八折	8.8	9.6	10.4	11.2	12	12.8	13.6	14.4	15.2	16
七折	7.7	8.4	9.1	9.8	10.5	11.2	11.9	12.6	13.3	14
產率	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
分數	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
八折	16.8	17.6	18.4	19.2	20	20.8	21.6	22.4	23.2	24
七折	14.7	15.4	16.1	16.8	17.5	18.2	18.9	19.6	20.3	21
產率	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
分數	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
八折	24.8	25.6	26.4	27.2	28	28.8	29.6	30.4	31.2	32
七折	21.7	22.4	23.1	23.8	24.5	25.3	25.9	26.6	27.3	28
產率	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
分數	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
八折	32.8	33.6	34.4	35.2	36	36.8	37.6	38.4	39.2	40
七折	28.7	29.4	30.1	30.8	31.5	32.2	32.9	33.6	34.3	35

編號：_____

(三) 回答問題

下列反應是否可在冰浴、室溫中或是高於本實驗反應溫度(80-90°C)的條件下進行，如果可以，請詳細說明可能發生的情形。

(10 分)



有說明原因提及關鍵字，例如：活化能，碰撞次數等，一個關鍵字 5 分

(四) 純度(¹H-NMR 以及熔點，由老師代測)。

¹H-NMR 如附圖

(15 分)

高純度的得 15 分，出現明顯溶劑峰，起始物，雜質等非預期的訊號時，任一種情形扣五分，最低分為零分。

熔點：_____ °C

(10 分)

助教測試結果為：161.9-162°C

評分標準調整為：≥168：0 分

166-168：3 分

164-166°C：5 分

160-164：10 分

158-160°C：5 分

156-158°C 及：3

≤156：0 分