

2010 年第四十二屆國際化學奧林匹亞競賽 --實驗試題與評分標準(2)

臺灣第 19 屆參加化奧賽工作委員會

實作三：聚合物分析

聚合物可用於各種分析。在本題中，你先要利用聚合物的相互作用性質來分析一個高分子多醣體衍生物。此聚合物的作用方式也會被用來判定第二部分中的聚合物。

3.1 利用膠體滴定分析多醣體衍生物

你有一個多醣體溶液，此多醣體含有磺酸根($-\text{SO}_3^-$)和羧酸根($-\text{COO}^-$)。你可利用磺酸根和碳酸根被質子化，形成磺酸- SO_3H 和碳酸- COOH 的難易不同，而可在酸性或鹼性條件下用膠體滴定來判斷此二酸基的濃度。此實驗是使用反滴定方式進行。

當這些酸基是離子形式時，此多醣體是一陰離子聚合物。當加入陽離子聚合物 PDAC (poly(diallyldimethylammonium chloride salt)時，它們會形成多離子化合物。PDAC 溶液需要經標準 PVSCK 溶液來標定。在膠體滴定的滴定終點時，陽離子基團的數量和陰離子基團的數量相等。

實驗步驟：

(1) 用吸量管準確取出 20 mL 的 PDAC 溶液到 100 mL 的廣口錐形瓶中。加入兩滴 TB 指示劑，此時溶液為藍色。用標

準 PVSCK 溶液(0.0025M, 聚合物中以單體計算之濃度)標定。滴定前溶液的顏色是藍色，達到滴定終點時，溶液的顏色會變為紫色。在達到滴定終點前溶液可能會混濁。當紫色可維持 15-20 秒，才算達到滴定終點。若有需要，可重複滴定。(PVSCK; potassium poly(vinyl sulfate) 聚乙烯醇硫酸鉀，滴定液)

1a) 記錄標定使用 PVSCK 溶液的體積 (準確到 0.05 mL)。

(2) 用吸量管準確取出 5 mL 的多醣體溶液 (polysaccharide solution) 和 20 mL 的 PDAC 溶液到 100 mL 的廣口錐形瓶中。加入 0.4 mL 的 NaOH 溶液($0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$)和兩滴 TB 指示劑。用 PVSCK 滴定此藍色溶液。若有需要，可重複滴定。(因 pH 值之不同，聚集形式看起來可能不同)。

1b) 記錄此鹼性溶液中滴定所使用 PVSCK 溶液的體積 (準確到 0.05 mL)。

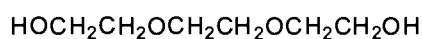
1c) 在答案卷上標出在此鹼性溶液中，那些酸基是以去質子化(離子)形式呈現。

(3) 重複步驟(2)，但此時加入 0.5 mL 的 HCl 溶液 ($0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$)，不要加 NaOH。

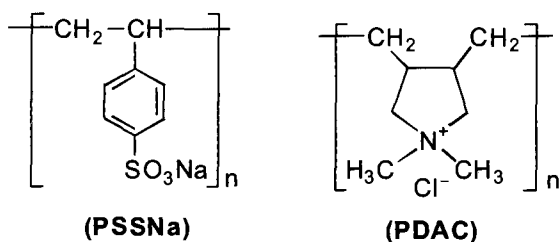
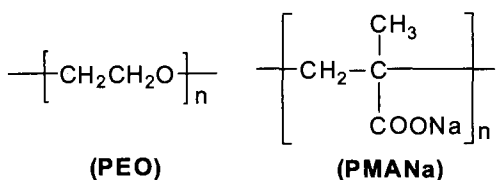
- 1d) 記錄此酸性溶液中滴定所使用 PVSK 溶液的體積 (準確到 0.05 mL)。
- 1e) 在答案卷上標出在此酸性溶液中, 那個酸基是以去質子化(離子)形式呈現。
- 1f) 計算此多醣體溶液 (polysaccharide solution) 中, $-\text{SO}_3^-$ (或 $-\text{SO}_3\text{H}$) 以及 $-\text{COO}^-$ (或 $-\text{COOH}$) 的濃度 (用 mol L^{-1} 表示)。

3.2 聚合物定性分析鑑定

你有 5 管樣品溶液, 編號為 X-1~5 (其中 X 為英文字母 A-H, 你需要將你樣品的英文字母寫在答案卷上), 每管樣品中只有一個以下化合物 (所有的都有用到)。濃度為 0.05 mol L^{-1} (聚合物中以單體計算之濃度)。你要進行下列實驗, 來判斷化合物。



(TEG)



有用資訊：

- (1) 在實驗 3-1 中, 兩種離子型聚合物在適當量混合後會聚集之現象, 可應用在在此實驗中, 幫助判斷溶液中的化合物。
- (2) 樣品瓶裝 5 mm 高之樣品, 約為 1 mL。記得每樣樣品只有 10 mL。

實驗步驟：

- (1) 將任兩溶液等體積混和到樣品瓶中, 觀察結果。
- (2) 再用塑膠滴管加入約 10 滴 0.5 mol L^{-1} 的 HCl 溶液 (0.5 mol L^{-1} HCl) 到每一樣品瓶中。觀察結果, 並判斷每個溶液中的化合物。

在答案卷上勾選正確答案, 記得寫出你的樣品編號。

1. 首先將反應物 3,4-二甲氧基苯甲醛 (DMBA: 3,4-dimethoxybenzaldehyde, 0.5 g, 3.0 mmol) 和 1-茛酮 (1-indaone, 0.40 g, 3.0 mmol) 加到 25 mL 的燒杯內, 利用金屬刮勺盡量壓碎、刮擦及攪拌混合上述兩種固體, 直到它們變成澄清透明的油狀為止。
2. 將氫氧化鈉 (0.1 g, 2.5 mmol) 加入上述混合物, 盡量用刮勺壓碎所形成塊狀物, 繼續壓碎、刮擦及攪拌混合, 直到混合物變為固體為止。
3. 將混合物靜置 20 分鐘後, 加入 4 mL 的鹽酸溶液 (濃度為 3.0 M 的水溶液) 並

且持續刮擦燒杯內壁，如此可將燒杯壁上所形成的產物刮下，同時可利用一端扁平的玻璃棒將塊狀物壓碎。

a) 測量並記錄溶液的 pH 值。

4. 利用錐形瓷漏斗 (Hirsch funnel) 及抽氣減壓的方式，分離上述反應的粗產物。用 2 mL 的鹽酸溶液(濃度為 3.0 M 的水溶液)洗滌燒杯後，再將鹽酸溶液洗滌錐形瓷漏斗內的粗產物，持續抽氣 10 分鐘以達到乾燥粗產物的效果。

b) 將此粗產物(可能仍呈現稍為微濕的現象)置於標示"CPA"的樣品瓶內並記錄下粗產物的重量。

5. 用薄層色分析薄片 (TLC) 及成分為乙醚：正庚烷 (1:1) 的展開液來鑑定反應是否已完全反應完畢。你有已溶於乙酸乙酯的兩種反應物，而你所合成的粗產物亦可溶於乙酸乙酯中。(注意：你有三片的 TLC，你可以用完它們但只須要交出一片(裝在夾鏈袋內)即可，但這一片所呈現的結果必須畫在答案卷上。)

c) 利用紫外線燈 (UV 燈) 來照射、鑑定 TLC 片，將 TLC 片上所觀察到有 UV 吸收的暗點用鉛筆以畫圈圈的方式畫出來，再把 TLC 片所觀查的結果複製描繪到答案卷上；將你的 TLC 片寫上你的號碼後裝到夾鏈袋內。計算並記錄兩種反應物及產物的 RF 值。

6. 用 100 mL 的錐形瓶及攪拌子，並使用成分為酒精：水 (9:1) 的溶液來進行粗產物的再結晶，如有需要，可利用一端扁平的玻璃棒來壓碎錐形瓶內的塊狀物，以幫助再結晶的進行(注意：此再結晶的過程中必須用玻璃漏斗來進行熱過濾的步驟，以除去不溶解於溶劑的雜質)。將熱過濾後的濾液冷卻到室溫後，再置於冰浴中冷卻 1 小時(利用保麗龍小盤子裝冰塊)，之後再用抽濾瓷漏斗分離產物並用減壓抽氣的方式持續抽氣 10 分鐘，以幫助產物的乾燥。之後收集你的產物並將它放在標有你的編號及"RPA"的樣品瓶內。

d) 記錄下純產物的重量。

e) 根據答案卷上所提供的資料，判斷產物 A 的可能結構。

f) 產物 A 的碳-13 NMR ($^{13}\text{C-NMR}$) 光譜圖如下一頁所顯示，其中溶劑 CDCl_3 的吸收峰已用星號標示出來，根據光譜圖的資料判斷並選出答案卷上的那一個分子式是正確的答案。

g) 根據你所選擇的分子式，清楚地列出計算過程並計算出產物的百分比產率。

參考解答與評分標準(佔總分 16%)：

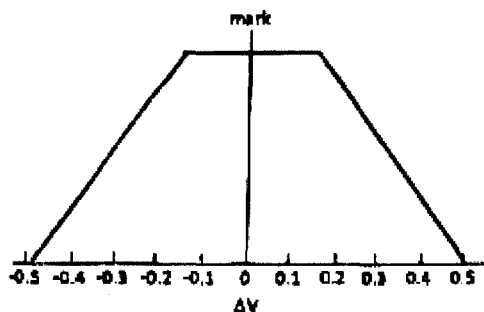
3.1. 利用膠體滴定分析多醣體衍生物

(a) 記錄標定使用 PVSK 溶液的體積 (準

確到 ± 0.05 mL)。

在標準 PDAC 溶液中，PVSK 的消耗量為 $MV(z) = 20.06$ mL。

當答案在 $MV(z) \pm 0.15$ 範圍之內，可以拿到滿分 4 分。答案低於 $(MV(z) - 0.5)$ 或者高於 $(MV(z) + 0.5)$ ，則給 0 分。線性刻度將被應用在介於之間的答案的給分：



當數值未達到小數點下兩位時，將會被扣 2 分。

(b) 記錄此鹼性溶液中滴定所使用 PVSK 溶液的體積 (準確到 ± 0.05 mL)。

在鹼性溶液中，PVSK 的消耗量為

樣品 A : $MV(x) = 13.14$ mL

樣品 B : $MV(x) = 12.07$ mL

樣品 C : $MV(x) = 10.91$ mL

當答案在 $MV(x) \pm 0.25$ mL 範圍之內，可以得到滿分 10 分。答案低於 $(MV(x) - 0.6)$ 或者高於 $(MV(x) + 0.6)$ ，則給 0 分。介於之間的答案，將由線性尺規來給分。

當數值未達到小數點下兩位時，將會被扣 2 分。在扣分後數值變成負值時，該題得分為 0 分。

(c) 在答案卷上標出在此鹼性溶液中，那些酸基是以去質子化(離子)形式呈現。(1分)

環境	酸基	
鹼性	<input checked="" type="checkbox"/> $-\text{SO}_3\text{H}$	<input checked="" type="checkbox"/> $-\text{COOH}$

(d) 記錄此酸性溶液中滴定所使用 PVSK 溶液的體積 (準確到 0.05 mL)。

在酸性溶液中，PVSK 的消耗量為

樣品 A : $MV(y) = 15.26$ mL

樣品 B : $MV(y) = 14.61$ mL

樣品 C : $MV(y) = 13.59$ mL

當答案在 $MV(y) \pm 0.25$ mL 範圍之內，可以得到滿分 10 分。答案低於 $(MV(y) - 0.6)$ 或者高於 $(MV(y) + 0.6)$ ，則給 0 分。線性刻度將被應用在介於之間的答案的給分。

當數值未達到小數點下兩位時，將會被扣 2 分。

在扣分後數值變成負值時，該題得分為 0 分。

(e) 在答案卷上標出在此酸性溶液中，那個酸基是以去質子化(離子)形式呈現。(1分)

環境	酸基	
酸性	<input checked="" type="checkbox"/> $-\text{SO}_3\text{H}$	<input type="checkbox"/> $-\text{COOH}$

(f) 計算此多醣體溶液 (polysaccharide solution) 中， $-\text{SO}_3^-$ (或 $-\text{SO}_3\text{H}$) 以及

-COO⁻(或-COOH)的濃度。(用mol L⁻¹表示)

-SO ₃ ⁻ (或-SO ₃ H) : 0.0005 (z - y)
-COO ⁻ (或-COOH) : 0.0005 (y - x)

滿分4分，每一個答案各2分。

數值在(計算值) ±0.2mol L⁻¹之內，給2分。數值介於(計算值) ±0.2mol L⁻¹到 ±0.5mol L⁻¹之間，給1分。

3.2 聚合物定性分析鑑定

根據實驗結果來區分溶液中的化合物。對每一個溶液而言，標記五個框框中的一個來表示你的鑑定結果。你也可以要求用羅馬字母 A 到 H 來代表你的簡單代碼。

Sample code					
<input type="checkbox"/> -1	<input type="checkbox"/> TEG	<input type="checkbox"/> PEO	<input type="checkbox"/> PMANa	<input type="checkbox"/> PSSNa	<input type="checkbox"/> PDAC
<input type="checkbox"/> -2	<input type="checkbox"/> TEG	<input type="checkbox"/> PEO	<input type="checkbox"/> PMANa	<input type="checkbox"/> PSSNa	<input type="checkbox"/> PDAC
<input type="checkbox"/> -3	<input type="checkbox"/> TEG	<input type="checkbox"/> PEO	<input type="checkbox"/> PMANa	<input type="checkbox"/> PSSNa	<input type="checkbox"/> PDAC
<input type="checkbox"/> -4	<input type="checkbox"/> TEG	<input type="checkbox"/> PEO	<input type="checkbox"/> PMANa	<input type="checkbox"/> PSSNa	<input type="checkbox"/> PDAC
<input type="checkbox"/> -5	<input type="checkbox"/> TEG	<input type="checkbox"/> PEO	<input type="checkbox"/> PMANa	<input type="checkbox"/> PSSNa	<input type="checkbox"/> PDAC

前（上行），後（下排）的添加鹽酸

	TEG	PEO	PMANa	PSSNa	PDAC
TEG					
PEO	-				
PMANa	-	-			
PSSNa	-	-	-		
PDAC	-	-	+	+	

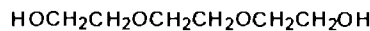
+：發生沉澱反應；-：不發生沉澱反應（或沉澱反應消失）

PMANa 與 PSSNa 都是聚陰離子，且它們會與聚陽離子(PDAC)交互作用形成沉澱。在酸性的環境下，在 PMANa 中的羧酸根(-COO⁻)會歷經質子化反應，且 PMANa 會轉變成被質子化的聚甲基丙烯酸(PAM)。由此產生的羧基(-COOH)會與 PEO 中醚的氧原子交互作用形成氫鍵而產生沉澱現象。質子化的 PMA 不再是聚陰離子，所以在加入鹽酸後的沉澱現象(PMANa 與 PDAC)會消失。

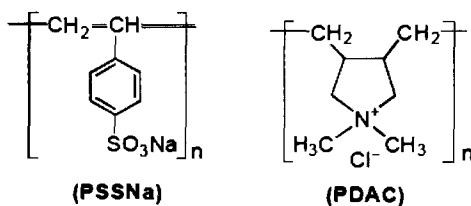
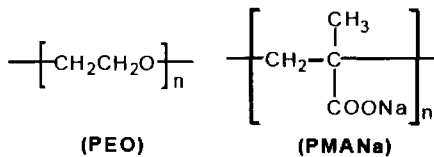
換言之，PSSNa 不會存在質子化的形式，即使在酸性的條件下，也並不會與 PEO 產生沉澱現象。因為 TEG 是小分子，所以無法與 PMA 反應產生沉澱現象。

- (1) 所有答案全對，可得滿分 4 分。
- (2) 每一個樣品有兩個或兩個以上的標記，此樣品得 0 分，即使有正確解答包含在其中。
- (3) 如果兩個樣本有同一個標記，這些樣本得 0 分，即使正確解答包含在其中。

TEG	PEO	PMANa	PSSNa	PDAC
A-3	A-2	A-1	A-4	A-5
B-2	B-1	B-5	B-3	B-4
C-1	C-5	C-4	C-2	C-3
D-5	D-4	D-3	D-1	D-2
E-3	E-2	E-1	E-4	E-5
F-2	F-1	F-5	F-3	F-4
G-1	G-5	G-4	G-2	G-3
H-5	H-4	H-3	H-1	H-2

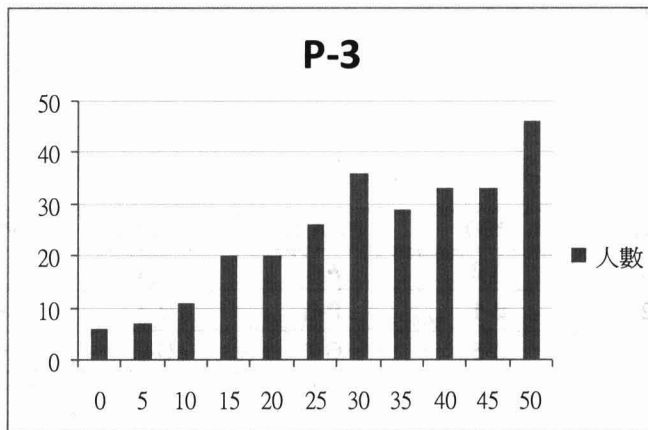


(TEG)



【縮寫：TEG，triethylene glycol；PEO，poly(ethylene oxidized)；PMANa，poly(sodium methacrylate)；PSSNa，poly(sodium 4-styrenesulfonate)；PDAC，poly(diallyldimethylammonium chloride)】

267 位 (68 參賽國) 選手實作 p3 解題統計：



(完)