

# 第十三屆清華盃

## 全國高級中學化學科能力競賽

### 題目 & 解答

#### 實作講評 (陳建添教授)

本次決賽題目包含有機、無機、分析及物化〔反應速率〕四大領域  
針對本次實作待改進的缺失進行講評

##### 一、有機合成的部分：

1. 本實作需要加熱進行磺酸化反應，須攪拌及控溫。溫度不夠則磺酸化不完全，產率偏低；溫度太高則磺酸化太多會影響到下一步滴定的準確度；因此須控溫並仔細觀察反應現象來決定反應時間。
2. 取強酸須在抽氣手臂下，稀釋酸須冰浴且是強酸加入水。
3. 產物會溶在水裡，不溶物為起始物，本實作要的是濾液，因此需要的是重力過濾而不是抽氣過濾，而且必須仔細潤洗濾紙。

##### 二、氧化還原滴定的部分：

1. 需移液管搭配安全吸球及定量瓶配置溶液，且須注意移液管裡的最後一滴。
2. 滴定時，忘了潤濕滴定管及滴定管頭的氣泡。
3. 未依題目提示，須注意滴定的環境，造成滴定終點的誤判。
4. 未依題目指示達到所需的滴定終點，且每次的滴定終點未有一致性，易造成更大的誤差。
5. 未讀完及理解簡介部分，還原滴定須在短時間內完成，震盪太久反而造成更大的誤差。

##### 三、硝酸銀的標定：

1. 須注意銀離子光敏感的屬性，要避光。
2. 需移液管搭配安全吸球及定量瓶配置溶液，且須注意移液管裡的最後一滴。
3. 滴定時，忘了潤濕滴定管及滴定管頭的氣泡。
4. 未依題目指示達到所需的滴定終點，且每次的滴定終點未有一致性，易造成更大的誤差。

##### 四、平衡常數部分：

1. 溫度對平衡常數的影響很大，因此混合溶液時的溫控很重要。有刻度的定量瓶不宜放入恆溫槽加熱。
2. 為了達到反應平衡，反應時間的需求較多，因此進行此實作的時間安排將會嚴重影響此實作的完成度。
3. 對於滴定濃度的配置及滴定時的細膩度，將決定滴定結果的準確度，準確度對於推理平衡常數結果的影響非常大。

# 實作一

## 靛胭脂的合成與氧化/還原劑的定量分析

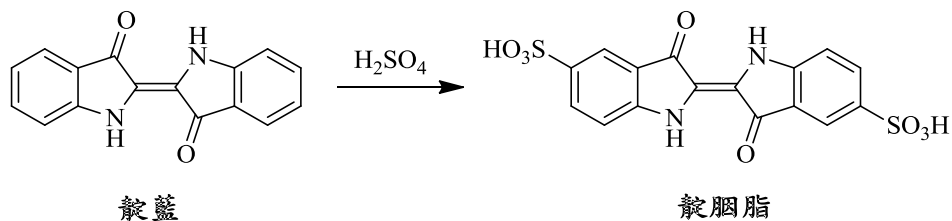
靛藍(Indigo)與靛胭脂(Indigo carmine)為商業上的重要染料，常被作為紡織染劑、製作食品色素(食用藍色二號)、有機顏料，靛胭脂又因水溶性佳可對細胞及組織染色，亦能強化內視鏡的影像以幫助醫師診斷。在實驗室中，靛胭脂可作為容量分析的氧化還原指示劑。

靛藍和靛胭脂都具有可被還原及被氧化的特性。如牛仔褲的染色，使用還原劑將不溶於水的靛藍還原為可溶於水的靛白(leuco-indigo)，此時將棉布泡入溶液中再取出風乾，靛白會因接觸空氣中的氧氣而氧化回靛藍，嵌入棉布中不易脫離。而靛藍和靛胭脂亦有抗氧化的作用，可以捕捉活性氧化物質生成靛紅(isatin)，以降低細胞的氧化壓力(oxidative stress)。

本實作將磺酸化靛藍合成靛胭脂，使用檢量線分析靛胭脂的濃度後，再藉以滴定未知樣品中所含氧化劑或還原劑的含量。

**題目一、靛胭脂之合成：**依實驗步驟，用靛藍合成靛胭脂。

反應式如下：



### 1. 攜答案卷跟監試人員領取靛藍 (Indigo) 並作記錄。(每組最多取三次)

2. 秤取約 1 克靛藍(Indigo)置於有攪拌子的圓底瓶中，加入 10 毫升濃硫酸(conc. sulfuric acid)，啟動攪拌。【提示 1】

3. 將圓底瓶移入水浴中並加熱(至少 70 °C)，反應至少 30 分鐘。實驗裝置如右圖所示。【提示 2】

4. 將圓底瓶移出水浴，待內溶液回至室溫後，以 50 毫升水稀釋中止反應。

5. 利用過濾除去靛藍後，將濾液倒入定量瓶中，並加水至標線作為母液。(請監試人員協助記錄!)

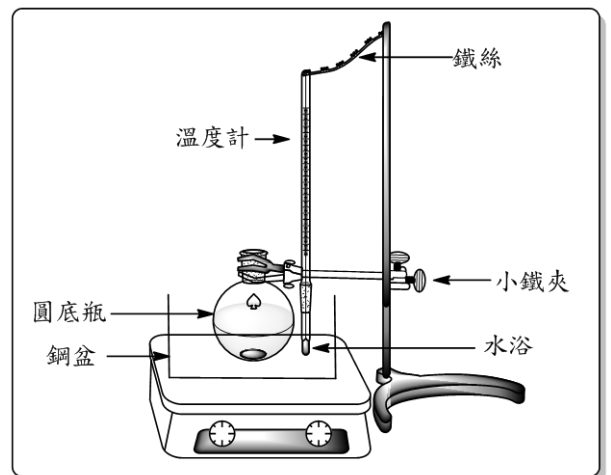
6. 測量所製備靛胭脂的可見光光譜，並標示出最大吸收度的波長。(請監試人員協助量測!)

7. 利用下頁所附標準品的檢量線計算出合成靛胭脂母液的濃度。【提示 3】

【提示 1】混合溶液的總體積，請勿超過圓底瓶容量的 2/3！

【提示 2】反應溫度及時間會影響磺酸化程度；觀察反應變化，決定何時中止反應。

※注意事項：每組最多取三次；靛藍為限量藥品，每組有三次秤藥機會，每次(第一次除外)秤藥前，須將前次實驗結果繳回作廢後方可再秤取。



### 【提示 3】

※檢量線(Calibration curve)：檢量線是以檢測儀器測定一系列已知濃度標準品的訊號，求出標準品濃度與訊號之關係並作圖，利用線性回歸分析(Linear regression analysis)得到一線性方程式，當未知濃度的樣品經儀器測定訊號後，即可使用此方程式反推樣品的濃度。製備檢量線的原理為比爾定律(Beer's law)，如下所示：

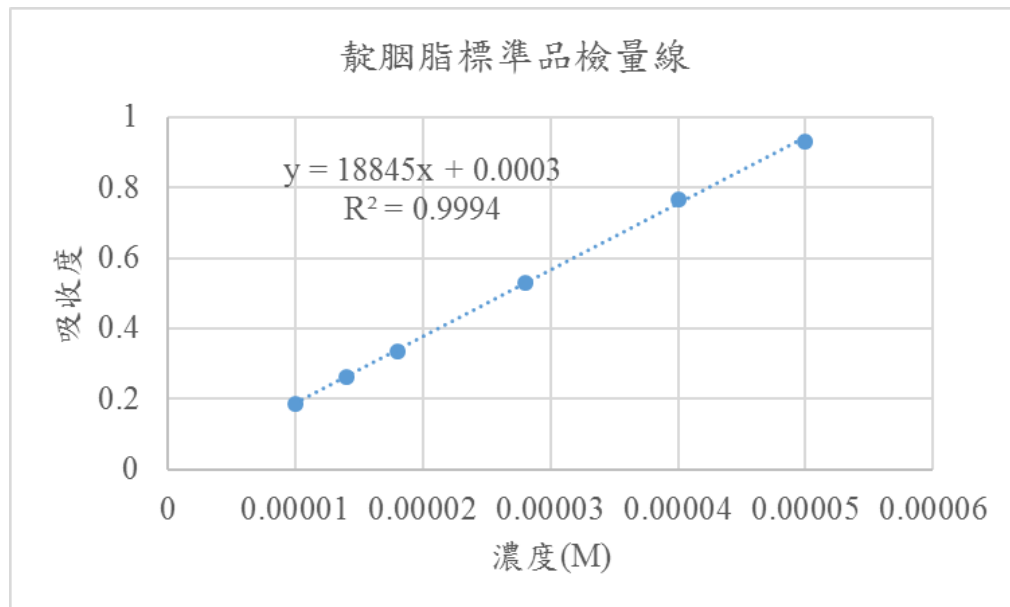
$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

其中  $A$  為吸收度(Absorbance)、 $\varepsilon$  為莫耳衰減係數(Molar attenuation coefficient)、 $l$  為光徑長(光徑長 1 cm)、 $c$  為樣品體積莫耳濃度(Molarity)。將測得一系列已知濃度標準品的吸收度  $A$  對濃度  $c$  作圖可得一直線，此直線的斜率即為樣品的莫耳衰減係數，為物質的固有性質。

須注意的是，檢量線是由校正曲線的最低點與最高點之間構成校正範圍(Calibration range)，使用時不得在校正範圍外之區域作量測使用，因此類所得之數據均不可靠，但可將樣品經稀釋或濃縮，使其濃度在此校正範圍內再進行量測。一般製備檢量線時，應包括至少五種不同濃度的標準溶液；而樣品中的待測物濃度在檢量線最高濃度的 20% 至 80% 間較適當。

(節錄及改寫自行政院環保署環境檢驗檢量線製備及查核指引)

下圖為本實作使用儀器所製備的靛胭脂標準品檢量線及其線性方程式〔 $y$  為吸收度， $x$  為濃度〕。



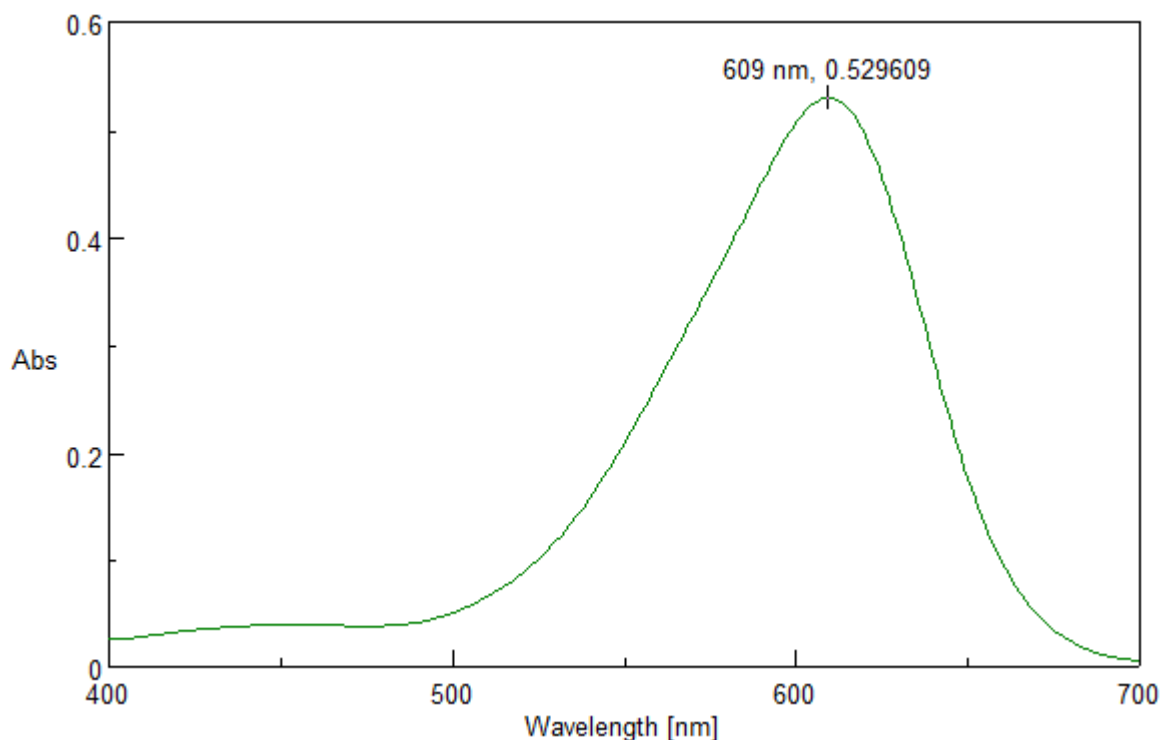
## 解答

### ※本題應注意事項：

1. 合成取用濃硫酸時，可直接以滴管上的標示取用，不需要以量筒取 10 毫升；合成所需的精度和定量分析不同，只要硫酸的量足夠，反應仍可進行。
2. 以 50 毫升水稀釋中止反應，應在冰浴下將反應物緩慢倒入 50 毫升水中，有幾組將水倒入反應瓶中造成沸騰及噴濺，因此重做。
3. 本題需要的為濾液，因此過濾方式應採取重力過濾，避免將未反應完的靛藍固體抽至濾液中，所謂「觀察反應變化」，即指反應瓶中是否仍有固體存在。
4. 測量可見光光譜時，若濃度太高會導致吸收度破表，正確做法應依提示 3 先稀釋溶液，使吸收度落在檢量線內後才能用以計算濃度。有組別因吸收度破表誤認反應失敗而倒掉重做，相當可惜。

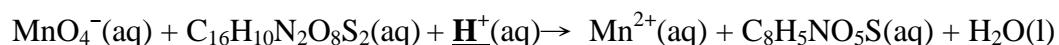
### 可見光光譜：

最大吸收波長：609 nm；吸收度：依配置濃度而異。



**題目二、氧化、還原滴定：**依實驗步驟，以題目一的靛胭脂為滴定液，滴定未知濃度氧化劑 A 及還原劑 B，在答案卷上詳細記錄實驗步驟並計算出氧化劑 A 及還原劑 B 的濃度。

◆ **滴定氧化劑 A：**氧化劑為過錳酸鉀，會將靛胭脂氧化為 5-磺酸靛紅，反應式如下：



1. 將題目一合成的靛胭脂母液以水稀釋成所需濃度。【提示 1】

2. 以步驟 1 配置的溶液滴定氧化劑 A。【提示 2】

3. 依滴定結果計算出氧化劑 A 的濃度。

【提示 1】母液用量及滴定次數，依現有的量及所需條件自行斟酌配製。

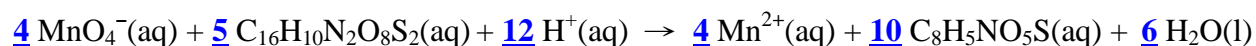
【提示 2】注意滴定時的 pH 值。滴定終點為深綠色。

## 解答

※本題應注意事項：

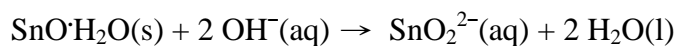
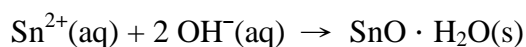
氧化劑 A 為過錳酸鉀，其滴定須加入足量硫酸(如反應式中的粗體提示)，靛胭脂所含之硫酸量並不足夠；若滴定時溶液並非澄清而有混濁物，即為溶液酸度不夠，過錳酸鉀無法還原至錳離子，反而生成二氧化錳沉澱，此時將低估氧化劑的含量。

◆ 將過錳酸根溶液氧化靛胭脂之氧化還原反應式平衡係數寫於方框中：

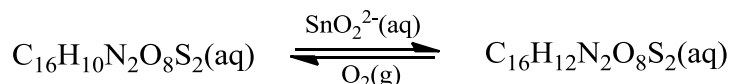


氧化劑 A 濃度： $\mathbf{1.872 \times 10^{-3} \text{ M}}$

◆ **滴定還原劑 B**：還原劑為氯化亞錫，加入氫氧化鈉會先形成氧化亞錫沉澱，若氫氧化鈉過量則生成亞錫酸鈉，為一強還原劑，反應式如下：



亞錫酸鹽會將靛胭脂還原為 5,5'-二磺酸靛白，氧化還原反應式如下：



1. 將題目一合成的靛胭脂母液以水稀釋成所需濃度。【提示 1】
2. 取定量還原劑 B，並加入等量的 1 M NaOH 溶液。
3. 以步驟 1 配置的溶液滴定步驟 2 溶液。【提示 2】
4. 依滴定結果計算出還原劑 B 的濃度。

【提示 1】母液用量及滴定次數，依現有的量及所需條件自行斟酌配製。

【提示 2】注意滴定時的 pH 值。滴定終點為深綠色。

## 解答

### ※本題應注意事項：

還原劑 B 為氯化亞錫，依題目指示加入 1 M NaOH 溶液時，將可觀察到氧化亞錫的白色沉澱生成，接著氫氧化鈉過量則形成亞錫酸鈉，有沉澱消失的現象；由於亞錫酸鹽易被氧氣氧化，滴定时應盡可能減少大幅度的晃動，也應選用較小的錐形瓶降低接觸面積(本題器材有提供 50 mL 之錐形瓶)，否則將低估還原劑的含量。當滴定後，還原產物 5,5'-二磺酸靛白會被氧氣氧化回靛胭脂(如反應式中的提示)，試場中亦有同學發現劇烈搖晃和靜置後的顏色不同，即為「紅綠燈」化學實驗的原理；因此若要將還原劑 B 滴定準確，需要快速而細心，劇烈的搖晃將導致無法觀察到滴定終點，只能呈現酒紅色的中間色。

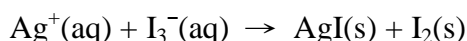
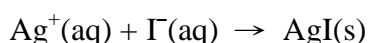
還原劑 B 濃度： $1.356 \times 10^{-2}$  M

## 實作二

### 利用沉澱滴定法分析 $\text{Fe}^{3+}$ 與 $\Gamma$ 的混合溶液之化學反應平衡

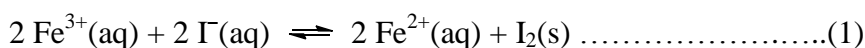
所謂沉澱滴定法是當  $\text{M}^+$  溶液滴定含有指示劑的  $\text{X}^-$  溶液時，會先產生難溶性鹽  $\text{MX}$ ，當多餘的  $\text{M}^+$  與指示劑形成有色沉澱物時，即達滴定終點，並可回推計算出  $\text{X}^-$  的濃度。沉澱滴定法有很多種，但由於缺乏合適的指示劑，應用於沉澱滴定的反應並不多，其中最被廣泛使用的是銀量法。所謂銀量法是以硝酸銀溶液為滴定液，測定能與銀離子反應生成難溶性鹽的一種容量分析法。

以銀量法為基礎，定量混合溶液中的  $\Gamma$  與  $\text{I}_3^-$  的濃度，並分析  $\text{Fe}^{3+}$  與  $\Gamma$  反應形成  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\Gamma$  與  $\text{I}_3^-$  化學平衡，計算化學反應平衡常數。銀量法滴定化學式如下：

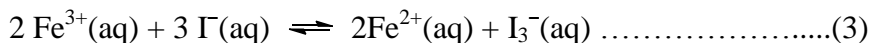


本實作是以硝酸銀水溶液滴定  $\text{Fe}^{3+}$  與  $\Gamma$  的混合水溶液後計算化學反應平衡常數。請依提示進行實作並記錄。

其化學反應式如下：



結合反應(1)與(2)可得到下列反應式(3)：



**題目一、硝酸銀標定：**依實驗步驟標定未知濃度硝酸銀水溶液，在答案卷上紀錄詳細的實驗步驟並計算出硝酸銀水溶液的濃度。

1. 精秤氯化鈉放入錐形瓶，加水溶解。
2. 加入 0.1 克澱粉。
3. 加入 7~8 滴的二氯螢光黃指示劑，再以硝酸銀水溶液滴定。【提示】
4. 依滴定結果計算出硝酸銀水溶液的濃度。

【提示】達當量點時  $\text{Ag}^+$  過量，螢光黃指示劑會吸附  $\text{Ag}^+$  而結構改變產生粉紅色變化。

其反應式： $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{FI}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{AgFI}(\text{s})$  (FI<sup>-</sup>代表螢光黃指示劑的陰離子)

### 解答

#### ※注意事項

1. 硝酸銀取出後應避光以降低光分解影響濃度

硝酸銀水溶液標定濃度：0.6535 M

**題目二、反應平衡常數與溫度：**先配製 0.015 M  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  以及 0.030 M KI 溶液。再依實驗步驟，以題目一標定過的硝酸銀水溶液為滴定液，在 35 °C 及 45 °C 兩個不同溫度下，滴定指定混合液直到反應達到平衡。在答案卷上寫下詳細的實驗步驟並計算出兩組成在不同溫度下反應式(3)的反應平衡常數。

◆ 35 °C 的反應平衡常數：

1. 將先前配製的 0.015 M  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  以及 0.030 M KI 溶液放入 35 °C 恆溫槽中，於恆溫槽中混合 50 毫升 0.015 M  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  + 50 毫升 0.030 M KI 溶液，並紀錄兩溶液混合的時間點。  
【提示 1】
2. 每隔 10 ~ 20 分鐘取出 10 毫升混合溶液並加入 50 毫升冰鎮過的水以及 1 毫升黃色曙紅指示劑。
3. 以 0.01 M~0.05 M 硝酸銀滴定，至有明顯沉澱產生即為滴定終點。【提示 2】
4. 紀錄每次取出混合溶液的時間與滴定體積。滴定至反應趨於穩定(滴定體積不再改變)方可停止實驗，並在答案卷上以時間對滴定體積作圖。
5. 利用實驗數據和反應式(3)計算出 50 毫升 0.015 M  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  + 50 毫升 0.030 M KI 混合溶液的化學反應平衡常數  $K_f$  值。
6. 於恆溫槽中混合 55 毫升 0.015 M  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  + 45 毫升 0.030 M KI 溶液。
7. 重覆步驟 1~4。
8. 利用實驗數據和反應式(3)計算出 55 毫升 0.015 M  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  + 45 毫升 0.030 M KI 混合溶液的化學反應平衡常數  $K_f$  值。

◆ 45 °C 的反應平衡常數：

1. 將先前配製的 0.015 M  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  以及 0.030 M KI 溶液放入 45 °C 恆溫槽中，於恆溫槽中混合 50 毫升 0.015 M  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  + 50 毫升 0.030 M KI 溶液，並紀錄兩溶液混合的時間點。  
【提示 1】
2. 每隔 10 ~ 20 分鐘取出 10 mL 混合溶液並加入 50 毫升冰鎮過的水以及 1 mL 黃色曙紅指示劑。
3. 以 0.01 M~0.05 M 硝酸銀滴定，至有明顯沉澱產生即為滴定終點。【提示 2】
4. 紀錄每次取出混合溶液的時間與滴定體積。滴定至反應趨於穩定(滴定體積不再改變)方可停止實驗，並在答案卷上以時間對滴定體積作圖。
5. 利用實驗數據和反應式(3)計算出 50 毫升 0.015 M  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  + 50 毫升 0.030 M KI 混合溶液的化學反應平衡常數  $K_f$  值。
6. 於恆溫槽中混合 55 毫升 0.015 M  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  + 45 毫升 0.030 M KI 溶液。
7. 重覆步驟 1~4。
8. 利用實驗數據和反應式(3)計算出 55 毫升 0.015 M  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  + 45 毫升 0.030 M KI 混合溶液的化學反應平衡常數  $K_f$  值。

【提示 1】注意反應開始的時間與溫度。

【提示 2】請謹慎觀察滴定，當被滴定溶液開始變混濁即接近滴定終點，直到有明顯沉澱物產生。



## 解答

### ※注意事項

1. 實驗過程中精準控溫.
2. 反應液需各到達設定溫度後再行混和.
3. 混合液以錐形瓶水浴加熱使受熱平均.
4. 反應時間需準確紀錄.
5. 取出滴定所需反應液體積應精準.
6. 添加冰浴過的去離子水以降低反應速率.
7. 盡可能快速精準完成滴定以免待滴定反應液持續反應.
8. 時間是最大的敵人!!!

#### ◆ 35 °C 的反應平衡常數：

1. 50 mL 0.015 M  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  + 50 mL 0.030 M KI ◦  $K_f$  值=135522550.6

2. 55 mL 0.015 M  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  + 45 mL 0.030 M KI ◦  $K_f$  值=135522550.6

#### ◆ 45 °C 的反應平衡常數：

1. 50 mL 0.015 M  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  + 50 mL 0.030 M KI ◦  $K_f$  值=203047473.5

2. 55 mL 0.015 M  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  + 45 mL 0.030 M KI ◦  $K_f$  值=203047473.5