

# 第十四屆清華盃

## 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)

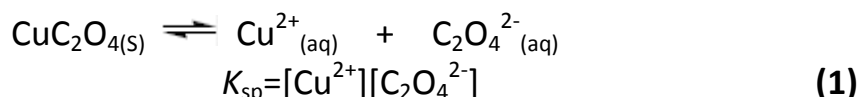
考試日期:106年11月11日

考試時間:09:30~15:30

## 實作一

溶度積 (solubility product) 是指難溶性鹽的溶解平衡常數( $K_{sp}$ )，其難溶性鹽離子濃度的乘積大於  $K_{sp}$  則有沉澱。

測定  $K_{sp}$  的方法很多，例如：利用沉澱滴定法、光譜定量分析、導電度的測定等等，皆是常見方式。本次實驗以電位滴定法測定草酸銅(Copper(II) oxalate) 的  $K_{sp}$ ，反應式如下：



電位滴定法利用測量得電位( $E$ )對滴定體積( $V$ )之變化曲線決定滴定當量點。一般決定當量點的方法有三種：第一種：直接將電位( $E$ )對滴定體積( $V$ )作圖(如圖-1)，在滴定曲線中斜率最大的點即是當量點，此方法最為簡單，但誤差也較大。第二種：一次微分法，利用計算滴定體積的電位值變化量( $\Delta E/\Delta V$ )對滴定體積( $V$ )作圖(如圖-2)，曲線極大值之點即為當量點。第三種：利用計算滴定體積的電位值變化量，進行二次微分作圖(如圖-3)，當  $\Delta^2 E/\Delta V^2 = 0$  之點即為當量點(圖-3 中 A、B 二點所連接直線的 X 截距)，此法，為三種中最精確的方法，但數據處理較複雜，因此本實驗以一次微分方法，求出當量點，即可算出起始銅離子濃度。

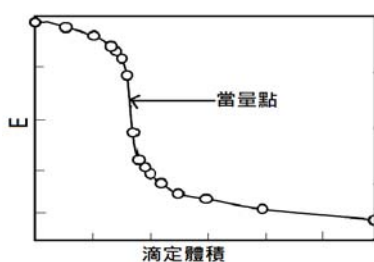


圖-1 電位滴定曲線

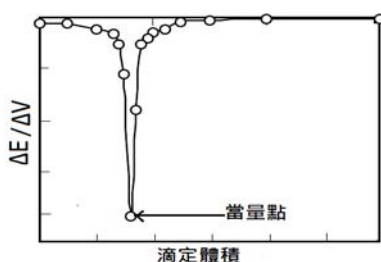


圖-2 一次微分曲線

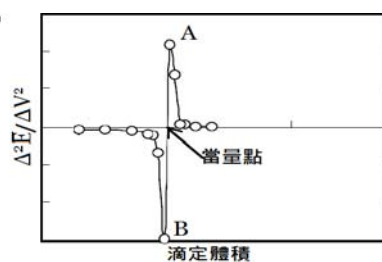


圖-3 二次微分曲線

在當量點前由於銅離子為過量試劑，草酸根濃度趨近於零，因此需取當量點後最近三個電位數據點，其電位與溶液中銅離子的關係，可用能士特方程式(Nernst Equation)來計算，公式如下：

$$E = E^\circ - \left( \frac{0.05916}{2} \right) \log \left( \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} \right) - E_{ref} \quad (2)$$

合併(2)式中銅離子的標準還原電位( $E^\circ$ ) 及 AgCl 參考電極的電位( $E_{ref}$ )，即可獲得  $E'$ 。故將(2)式改寫成(3)式，而(3)式中  $E$  為實驗量測得電位( $V$ )，進而可推算出當量點後三個數據點時的銅離子濃度，再利用(1)式就可以算出  $K_{sp}$ 。

$$E = E' - \left( \frac{0.05916}{2} \right) \log_{10} \left( \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} \right) \quad (3)$$

但由於實驗過程中，一定會有誤差，例如：濃度配製、人為操作技巧、儀器操作技巧等等，因此在重覆實驗(Repeatability)中，運用標準偏差(standard deviation)的計算就可以了解實驗數據離散的程度。標準偏差公式如下：

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

S-標準偏差

n-待測樣品測量次數

$x_i$ -待測樣品中某成分的各次測量值

$\bar{x}$ -待測樣品平均值

## 題目 一、草酸銅溶度積的測定

將標示含硫酸銅的水溶液樣品，利用電位滴定法求銅離子濃度及草酸根濃度，並且求出草酸銅( $\text{CuC}_2\text{O}_4$ )溶度積( $K_{sp}$ )其相對應  $pK_{sp}$  值及  $pK_{sp}$  的標準偏差(standard deviation)。

### 【操作方法】

1. 取 100 mL 未知濃度的硫酸銅水溶液樣品，以約 0.1M 草酸鈉滴定。裝置如圖-4
2. 使用酸鹼度計(pH meter)量測滴定電位值變化，再利用一次微分曲線求得當量點（即  $\Delta E/\Delta V$  值對草酸鈉體積作圖），由當量點後最近三個電位數據點，求出當時的銅離子濃度。
3. 將最佳數據填入答案卷(藥品均含測試量，請謹慎使用)。



圖-4 電極裝置圖

### 【提示】

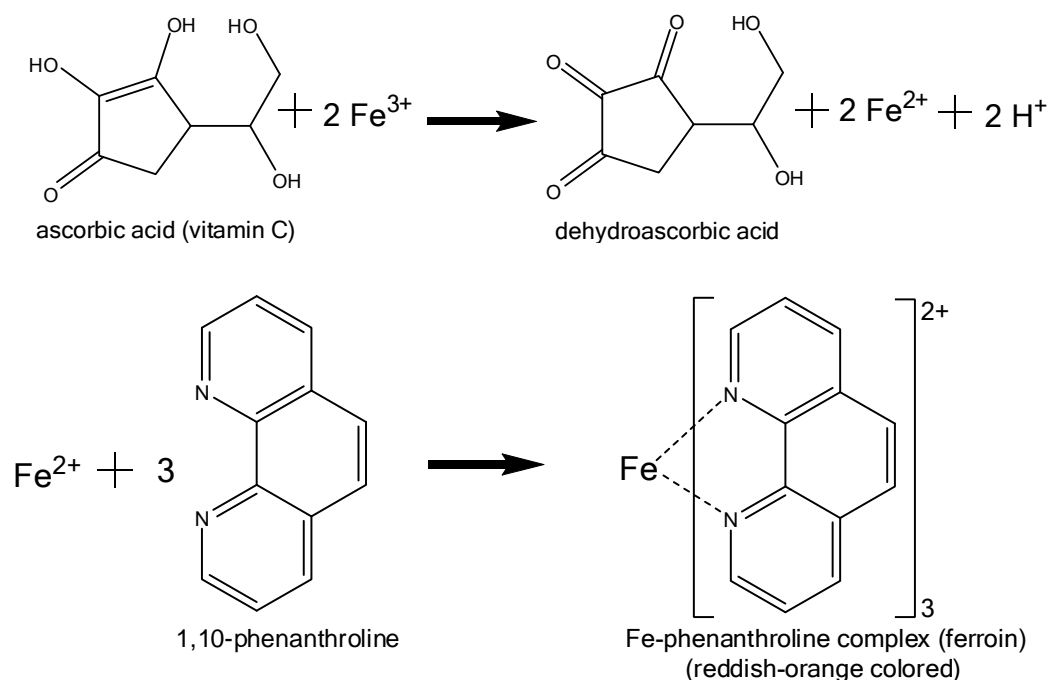
1. 酸鹼度計(pH meter)的校正及使用步驟(詳見附錄二)
2. 銅線會與氧氣緩慢形成棕褐色的氧化銅，實驗前須將表面的氧化銅去除，步驟如下：先將銅線浸泡在 6 M 硝酸水溶液中約 15 秒，接著再浸泡到 0.1 M 硝酸水溶液中 15 分鐘，將銅線拿起後以去離子水清洗。

### 【注意事項】

硝酸水溶液具有腐蝕性及刺激性，避免皮膚接觸。使用前要配戴口罩，手套及安全眼鏡。

## 實作二

一般分析維他命 C 方式有碘滴定法，2,6-二氯酚靛酚滴定，也可利用電化學或高效率液相層析儀等儀器來分析。本實驗採用可見光光譜分析維他命 C 的含量，以 1,10-二氮菲做檢測，1,10-二氮菲與亞鐵離子反應具有高靈敏性及高辨識性。在 pH 1.5~6.5 的溶液中， $\text{Fe}^{3+}$  與維他命 C 反應後會被還原為  $\text{Fe}^{2+}$ ， $\text{Fe}^{2+}$  與 1,10-二氮菲形成穩定的紅橘色錯合物。反應式如下：



## 題目 二、維他命 C 穩定性的測定

利用 1,10-二氮菲測定未知濃度(小於 1000 ppm)的維他命溶液，並測定此未知液在不同時間、溫度下的穩定性。

### 【藥品配製】

標準鐵溶液：稱取 0.160 g 硫酸鐵銨及 0.198 g 1,10-二氮菲放入乾淨的燒杯，加入 2 mL 1 M 氯化氫水溶液，溶解後轉移至 100 mL 容量瓶中，並加水至刻線。請各組視情況做適當稀釋。

### 【操作方法】

1. 分別配製 6 個 **濃度遞減**的 **標準維他命 C 溶液** 於 100 mL 容量瓶，各加入 1,10-二氮菲-三價鐵水溶液 1 mL，並稀釋至 100 mL，混勻後 **靜置 15 分鐘以上**。
2. 記錄 509 或 510 nm 的波長測定各標準溶液的最高吸收度 (A)，並以濃度對吸收度作圖於方格紙上，完成標準曲線的製作，並計算出其線性回歸方程式。

3. 利用標準曲線定量出未知液的原始濃度。
4. 取50 mL濃度已稀釋至35~40 ppm之間的未知液，分別於35 °C、45 °C下加熱5分鐘，從中各取5 mL置於100 mL容量瓶中，加入1 mL 1,10-二氮菲-三價鐵水溶液後加水至刻線，並由標準曲線定量出加熱後剩餘的維他命C的含量。
5. 取50 mL濃度已稀釋至35~40 ppm之間的未知液，分別於35 °C、45 °C下加熱10分鐘，從中各取5 mL置於100 mL容量瓶中，加入1 mL 1,10-二氮菲-三價鐵水溶液後加水至刻線，並由標準曲線定量出加熱後剩餘的維他命C的含量。
6. 取50 mL濃度已稀釋至35~40 ppm之間的未知液，分別於35 °C、45 °C下加熱15分鐘，從中各取5 mL置於100 mL容量瓶中，加入1 mL 1,10-二氮菲-三價鐵水溶液後加水至刻線，並由標準曲線定量出加熱後剩餘的維他命C的含量。
7. 將步驟4-6所量測吸收度推算剩餘維他命C濃度並標示在檢量線的方格紙上。

註：

1. 吸收度測量統一由監考人員操作，參賽者在旁自行記錄數據；有需要測量吸收度時，請備好樣品、與滴管並通知監試人員，最晚必須於**下午2：30**以前將樣品槽送測，**每個濃度的吸收度最多只能量測三次。**

### 【提示】

1. 最小平方法：線性迴歸

(1) 迴歸直線： $y=A+Bx$

(2) 迴歸係數： $B = \frac{\sum_{i=1}^n (x-\bar{x})(y-\bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x-\bar{x})^2}$        $A = \bar{y} - B\bar{x}$

(3) 判定係數 R： $R = \frac{\sum_{i=1}^n (x-\bar{x})(y-\bar{y})}{\left(\sqrt{\sum_{i=1}^n (x-\bar{x})^2}\right)\left(\sqrt{\sum_{i=1}^n (y-\bar{y})^2}\right)}$

### 【注意事項】

1. 氯化氫水溶液**具有腐蝕性**及刺激性，避免皮膚接觸。請配戴口罩、手套及安全眼鏡。
2. 使用酸時，需將酸加入水中，**不可將水加入酸**以免發生危險。

# 第十四屆清華盃 全國高級中學化學科能力競賽(答案)

## 實作一 草酸銅溶度積的測定

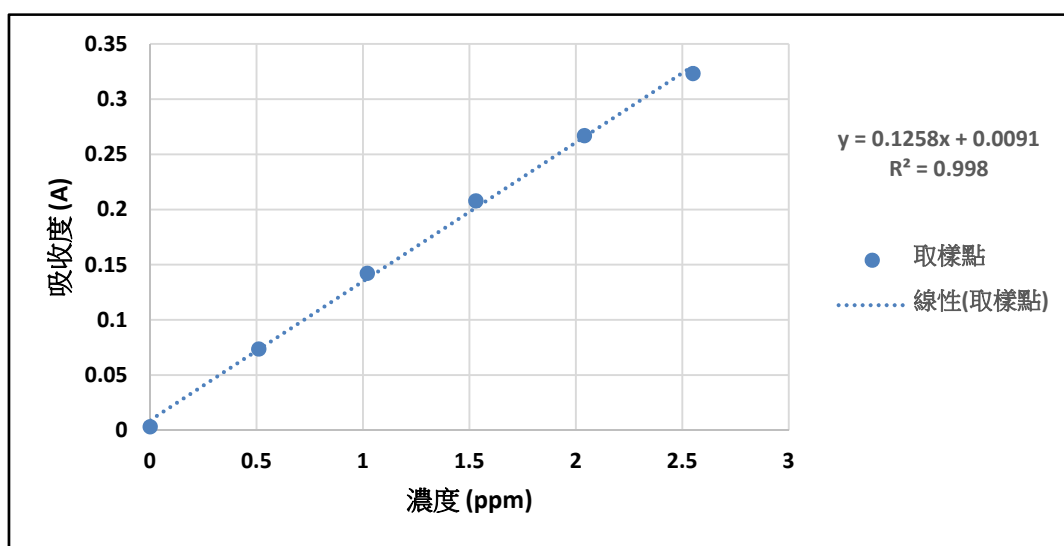
	草酸鈉量/mL	測量電位/V	$E'$ /V	$[\text{Cu}^{2+}]/\text{M}$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]/\text{M}$	$K_{\text{SP}}$	$\text{p}K_{\text{SP}}$
initial	0	0.074	1.42E-1	5.025E-03	0	0	0
1	5.2	0.032		1.911 E-4	9.506E-5	1.817 E-8	7.740
2	5.3	0.031		1.768 E-4	1.899 E-4	3.357 E-8	7.474
3	5.5	0.028		1.400 E-4	3.791 E-4	5.307 E-8	7.275
平均							7.496
標準偏差							0.233

## 實作二 維他命 C 穩定性的測定

維他命 C 標準液

$\frac{0.0051\% \text{ 維他命 C}}{\text{原液體積(mL)}}$	濃度(ppm)	吸收度(A)	$\frac{0.0051\% \text{ 維他命 C}}{\text{原液體積(mL)}}$	濃度(ppm)	吸收度(A)
0	0	0.00316112	3	1.53	0.207849
1	0.51	0.0735913	4	2.04	0.266939
2	1.02	0.14219	5	2.55	0.323265

繪出吸收度(A)對濃度(ppm)檢量線關係圖



線性回歸直線方程式： $y = 0.125839x + 0.0091$

$$R^2 = 0.998$$

未知液真實濃度：237.1 ppm

	加熱 5 分鐘剩餘 維他命 C 百分比(%)	加熱 10 分鐘剩餘 維他命 C 百分比(%)	加熱 15 分鐘剩餘 維他命 C 百分比(%)
35 °C	80.26	72.17	63.89
45 °C	81.63	55.76	34.48