

編號：_____

**103 學年度全國高級中學化學科能力競賽
實作 (I)**

時間：100 分鐘

分數：_____

【 注 意 事 項 】

- 一、實驗進行中，請全程穿上實驗衣並戴上安全眼鏡。
- 二、實驗過程中只能使用本實驗所提供的器材。
- 三、實驗桌上之藥品絕對足夠使用，為考試的公平性，若需要更多藥品，可以向監考人員申請補充，但是會斟酌扣分。
- 四、實驗玻璃器材請務必小心使用。本實驗室所提供的公用器材如蒸餾水、衛生紙、手套可自由取用。
- 五、實驗完畢後，請清理桌面保持乾淨。並以清水洗淨玻璃器皿；所有的藥品均需回收處理。
- 六、實驗開始前請務必先在每一張試卷右上方寫上你的編號。

『實驗結束後』

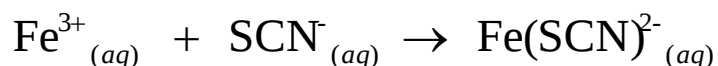
將所有的藥品倒入燒杯中，再一併依指示位置回收藥品。

再將所有裝藥品的空罐、試管、塑膠滴管及垃圾，分類放置實驗室前方指定位置中。

題目：化學反應平衡常數的測定

一、實驗原理：

以分光光度計在固定波長下測吸收度，來測定室溫下下列反應的平衡常數



$$K = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^{-}]}$$

本反應的生成物 $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ 在波長 450nm 處有很強的吸收峰，而兩種反應物在該波長則無任何吸收，所以我們可以將分光光度計固定在此波長測吸收度，其吸收度的大小正比於生成物濃度的大小，由此可知反應達平衡時生成物的濃度，進而推算該反應在室溫下的平衡常數。

二、實驗方法：本實驗分三大部分

第一：先測吸收度與濃度間檢量線，由比爾氏定理（Beer's Law）吸收度與濃度成正比（ $S = kC$, S 表吸收度, C 表濃度），由已知 $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ 濃度及所測得吸收度，求出比例常數 k 。

第二：取各配好的反應物濃度互相反應，生成生成物 $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ ，測吸收度，求生成物濃度，再計算該反應的平衡常數。

第三： $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 未知濃度的測定：由所求得平衡常數,反推 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]$ 未知濃度。

實驗開始前，請先檢查藥品及器材是否齊全

三、實驗器材與藥品：

個人器材與藥品

1M [KSCN]	30 mL (50 mL 塑膠罐裝)
0.0025M [KSCN]	30 mL (50 mL 塑膠罐裝)
0.1M [HNO ₃]	30 mL (50 mL 塑膠罐裝)
0.0025M [Fe(NO ₃) ₃]	30 mL (50 mL 塑膠罐裝)
未知濃度 [Fe(NO ₃) ₃]	5mL (紅色蓋子的塑膠罐)
10 mL 吸量管	4 支
5mL玻璃吸量管(未知濃度專用)	1 支
安全吸球	1 個
400 mL 燒杯	1 個
250 mL 燒杯	1 個
100 mL 燒杯	1 個
50 mL 定量瓶	1 個
試管	10支
塑膠滴管	10支
試管架	1 個
光電比色管	1 支
標籤紙	數張
蒸餾水	1罐
計算機	1 台

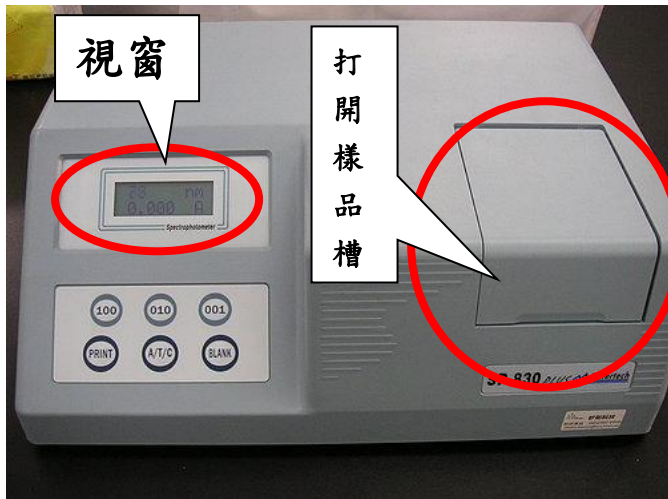
公用器材與藥品

光電比色計	教室前、側、後
蒸餾水	教室前、側
衛生紙	教室前、側
無塵紙	光電比色計旁邊

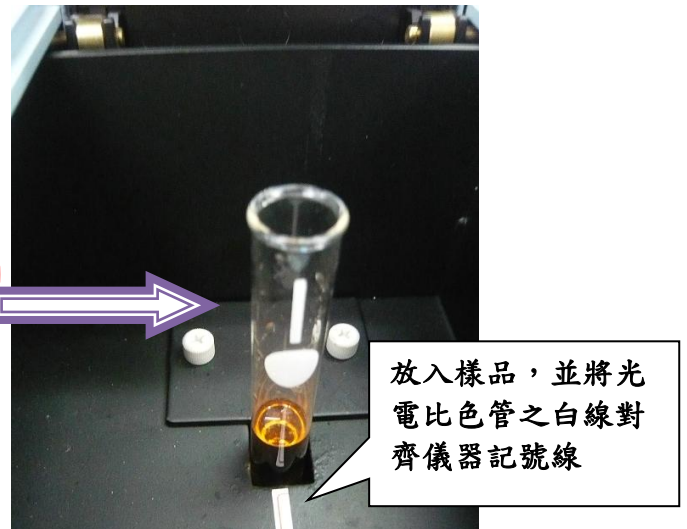
編號：_____

光電比色計的使用說明：

光電比色計已事先調好在 450nm 固定波長, 將制式的光電比色管(內裝 3mL 的待測溶液)外面先使用無塵紙擦拭後, 置入於光電比色計的待測位置(如圖二), 蓋上蓋子, 讀取讀數(吸收度)到小數點第 2 位後, 即可取出。(注意: 請依據你們的編號使用光電比色計, 每次所用的光電比色計必須是同一台, 其讀數才不會有相對誤差)



圖一



圖二

歸零：將樣品置入樣品槽前，若吸收度不是 0.000 則按 **BLANK**



圖三

若是 0.000 則直接測量後紀錄即可。

先將 9 支試管用標籤紙貼上 1~9 號標籤, 每一支將裝入不同濃度的反應物, 以免搞混。(標籤紙先寫好藥品名, 分別貼於吸量管上)

三、實驗步驟：

A. 吸收度與濃度間檢量線的測定：(40%)

配製 $[\text{Fe}^{3+}]$ 濃度，求出比例常數 k

取 $0.0025\text{M}[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]$ 2.0mL ，稀釋至 50mL ，依下表用量，取稀釋後的

$[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]$ ， $1\text{M} [\text{KSCN}]$ 與 $0.1\text{M} [\text{HNO}_3]$ 置於適當的試管編號中，充分反應

後，並取約 3mL 生成物置於光電比色管中，再至指定的光電比色計，量測吸

收度並記錄之（注意：將溶液裝於光電比色管前，先取適量該溶液約 2mL 沖

洗比色管一次後再裝入）。(提示：本部分的反應， $[\text{KSCN}]$ 為相對過量試劑，

依據勒沙特例原理， $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]$ 幾近消耗殆盡)

試管編號	稀釋後 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (mL)	$1\text{M} [\text{KSCN}]$ (mL)	$0.1\text{M} [\text{HNO}_3]$ (mL)
1	1.0	5.0	4.0
2	2.0	5.0	3.0
3	3.0	5.0	2.0
4	4.0	5.0	1.0
5	5.0	5.0	0

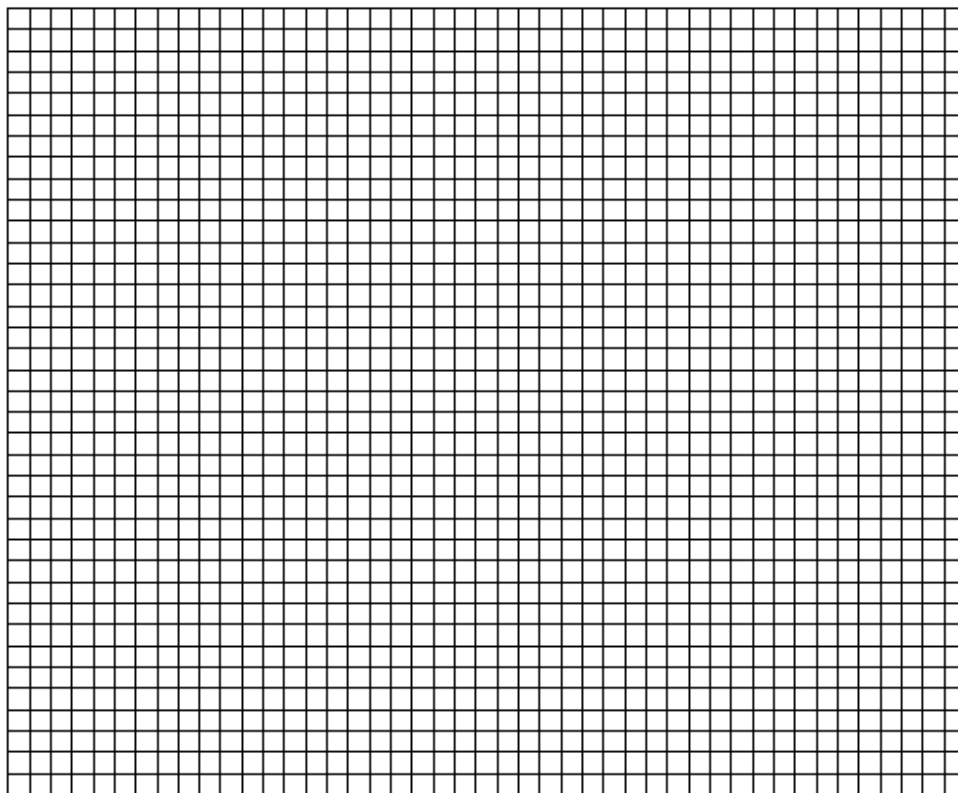
記錄及計算：

試管編號	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (M)	吸收度 S
1		
2		
3		
4		
5		

編號：_____

試依實驗數據簡繪出實驗 A 的檢量線圖，求出比例常數 k

(請用 吸收度 S 為縱軸， $[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]$ 濃度為橫軸)



比例常數 k : _____

計算：

編號：_____

B. 平衡常數的測定：(40%)

使用下列 3 種不同濃度的 $[\text{Fe}^{3+}]$ 及 $[\text{SCN}^-]$ ，反應生成 $[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]$ ，求平衡常數 K。

試管編號	0.0025M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	0.0025M $[\text{KSCN}]$	0.1M $[\text{HNO}_3]$
	(mL)	(mL)	(mL)
6	1.0	1.0	8.0
7	2.0	3.0	5.0
8	3.0	2.0	5.0

記錄及計算：

試依實驗 B 的實驗數據計算出平衡常數 K

試管 編號	開始的濃度 $[\text{Fe}^{3+}]$ (M)	開始的濃度 $[\text{SCN}^-]$ (M)	吸收度 S	$[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]$ (M)	平衡後的濃度 (M)		平衡常數 K
					$[\text{Fe}^{3+}]$	$[\text{SCN}^-]$	
6							
7							
8							

平均 K 值：_____

計算：

編號：_____

C. 未知濃度的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 測定：(20%)

今有未知濃度的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ，試依上述原理及方法，決定該未知濃度為多少 M？(提

示：取未知濃度鐵離子 2.0 ml)

記錄：

試管編號	? M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (mL)	0.0025M [KSCN] (mL)	0.1M $[\text{HNO}_3]$ (mL)	
9 (未知濃度)				
	吸收度 S	$[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]$ (M)	平衡後的 濃度 $[\text{SCN}^-]$ (M)	平衡後的 濃度 $[\text{Fe}^{3+}]$ (M)

試依你的實驗數據計算出未知濃度 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3] = \underline{\hspace{2cm}} \text{M}$

計算：

(試題結束)

103 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 編號：_____ 分數：_____

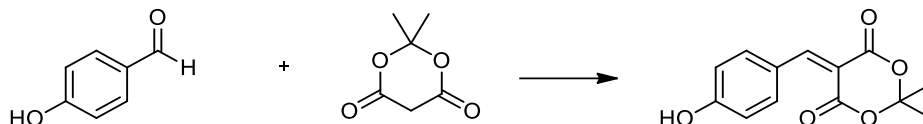
實驗安全法則

- (1) 實驗進行中，請全程穿上實驗衣及戴上安全眼鏡和拋棄式手套並遵守實驗安全法則；拿取熱水時，請戴上棉質手套。違反安全法則者，立刻驅逐出場並喪失本實驗之競賽資格。
- (2) 實驗過程中請注意安全，如果不慎被酸、鹼或其他藥品噴濺到時，請立即用大量清水沖洗，並通知老師。
- (3) 實驗器材(藥品)每人一份，除非原已短缺或破損，否則不給予更換或補發，並只能使用本實驗所提供的器材。
- (4) 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。藥品每項扣總分二十分；器材每項扣總分二分。
- (5) 實驗開始前請務必先在試卷上寫上你的編號。
- (6) 實驗過程中所產生的廢液，請務必回收至廢液桶
- (7) 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。

含此頁本試卷一共 7 頁

<5-(4-methoxybenzylidene)-2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione>的合成

實驗原理



實驗方法

(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，會形成過飽和的溶液而使溶解度較小的固體化合物以結晶的方式析出來。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的狀態，所以會繼續溶解在溶液中而不會形成晶體，如此便可達到純化固體的效果。最後再將所得到的晶體和溶劑分離，並用適當的冷溶劑洗滌晶體表面、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

公用實驗器材及藥品

毛細管	丙二酸亞異丙酯標準液
碎冰塊	4-羥基苯甲醛標準液
紫外線燈 (UV 燈)	乙醇
塑膠滴管	丙酮
烘箱	TLC 的展開液 (乙酸乙酯：正己烷 = 2:3)
布氏漏斗及抽濾裝置	乙醚 (已裝於血清瓶中，置於抽濾裝置旁)
熱水	
膠帶	

個人實驗器材

薄層色層分析片 (TLC; 5 cm*2 cm)	4 片	25 mL 圓底瓶	1 個
磁石	1 個	金屬鍋 (冰浴或熱水浴用)	1 個
20 mL 樣品瓶(含編號)	1 個	TLC 的展開槽	1 個
1.5 mL 塑膠製離心瓶	1 個	藍色塑膠墊	1 個
鑷子	1 支	血清塞	1 個
刮勺	1 支	針	1 支
三叉夾	1 個	菱形夾	1 個
濾紙	2 張	溫度計	1 支
抹布	1 條	棉質手套	1 雙
活性碳口罩	1 個	拋棄式手套	1 雙
蒸餾水(洗滌瓶中)	1 個	磁石吸取棒	1 支

實驗藥品

(已裝於塑膠製離心瓶中)

0.37g 的 4-羥基苯甲醛 (4-hydroxybenzaldehyde)

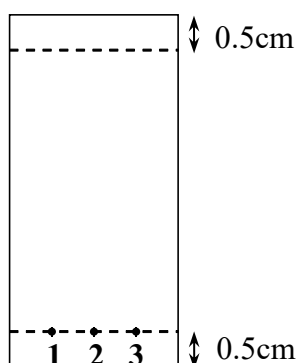
0.48g 的丙二酸亞異丙酯或稱米氏酸(2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione or Meldrum's acid)

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★

- 1、將 0.37 g 的 4-羥基苯甲醛及 0.48 g 的丙二酸亞異丙酯加入 25 mL 圓底瓶中。
- 2、拿著裝著藥品的 25 mL 圓底瓶至前面講桌，加入 4.5 mL 的乙醇。
- 3、將圓底瓶以三叉夾固定在鐵架上，放入磁石(或稱為攪拌子)。塞上血清塞，並在血清塞上插一根針，將圓底瓶置於裝有熱水的金屬鐵鍋中。(請至前面講桌旁領取，並戴上棉質手套)
- 4、利用水浴法在熱水中攪拌 15 分鐘。
- 5、將圓底瓶移出水浴鍋並放置藍色塑膠墊上，以磁石吸取棒將磁石取出，並冷卻至室溫。
- 6、有關薄層色層片 (TLC) 的分析步驟如下述 7-11：
- 7、取 TLC 片在上、下兩端 0.5 cm 處以鉛筆輕繪 (避免刮除 TLC 的白色部分) 直線並輕點上標示 1、2、3 的位置。(如下圖所示。)
- 8、用毛細管 (請至前面講桌領取) 從圓底瓶中沾取少量反應混合物的溶液，輕輕地點在 TLC 片上標 2 的位置。(請輕輕點在所指定的位置上，如下圖。)



- 9、再至前面講桌，將 4-羥基苯甲醛標準液輕輕地點在標示為 1 的位置，以及丙二酸亞異丙酯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 4-羥基苯甲醛的標準液，中間 2 為反應的溶液，右邊 3 為丙二酸亞異丙酯的標準液。

- 10、取約 2 mL 的展開液(乙酸乙脂：正己烷 = 2：3) (請至前面講桌領取) 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。
- 11、將步驟 10 的 TLC 片，置於紫外線燈(UV 燈)下，觀察是否有吸收，將 TLC 片的 UV 燈吸收情形描繪出來，並將 TLC 片貼到實驗紀錄(第 6 頁)中所指定的位置上。(請至前面講桌拿取膠帶)

產物再結晶

- 12、接著將 25 mL 圓底瓶移至冰浴中(請先將金屬鍋拿至前面講桌旁領取冰塊)，進行再結晶，結晶所需時間請自行判斷。
- 13、結晶完成後，將所生成的固體，利用抽氣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少量乙醚清洗並儘量刮取乾淨。(乙醚使用量約 10 mL)
- 14、將黃色固體轉移至 20 mL 的樣品瓶中。(樣品瓶已秤重並編號，僅須至講桌將樣品重量抄錄至第 7 頁(二)中不含蓋樣品瓶重量上空格處)。
- 15、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，再用極少量的丙酮(請至前面講桌領取)溶解之。
- 16、用毛細管從步驟 15 的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 5 的位置。(請輕輕點在所指定的位置上，如下圖)



- 17、重複步驟 9~10。

亦即：左邊 4 為 4-羥基苯甲醛的標準液，中間 5 為步驟 15 的溶液，右邊 6 為丙二酸亞異丙酯的標準液。

- 18、將 TLC 片的 UV 燈吸收情形描繪出來，並將 TLC 片貼到實驗紀錄(第 6 頁)中所指定的位置上。(請至前面講桌拿取膠帶)
- 19、最後將 20 mL 樣品瓶(含產物)交給監考老師，實驗結束後監考老師統一烘乾稱重，代測其熔點、純度及產率。

實驗紀錄

- (一) 請以鉛筆描繪出 TLC 片在 UV 燈下有吸收的位置，並詳列計算式以計算出每一個化合物的 R_f 值。
(10 分)



(將步驟 11 的 TLC 片貼在上方)

	R_f
1	
2	
3	



(將步驟 18 的 TLC 片貼在上方)

	R_f
4	
5	
6	

(二) 產物的產率：

$$\begin{aligned} \text{產物的重量} &= \frac{\text{ } \text{ g}}{\text{(不含蓋的樣品瓶加產物的重量)}} - \frac{\text{ } \text{ g}}{\text{(不含蓋樣品瓶重量)}} \\ &\quad \text{(命題老師已先稱重，貼在公用桌上的表格內)} \\ &= \text{ } \text{ g} \end{aligned}$$

請寫出此產物的分子式：_____

請寫出此產物的分子量：_____

(假設原子量 H：1.00、O：16.00、C：12.00)

(A) 理論克數：_____ g (請詳列計算式) (5 分)

(B) 實際克數：_____ g，產率：_____ % (50 分)
(由命題老師代稱重) (由命題老師計算)

(三) 純度(¹H-NMR 以及熔點，由命題老師代測)。

¹H-NMR 如附圖 (20 分)

熔點：_____ °C (15 分)