

# 114 學年度普通型高級中等學校數理及資訊學科能力競賽

## 化學科決賽

實作（一）

時間：100 分鐘

分數：\_\_\_\_\_

### 【注意事項】

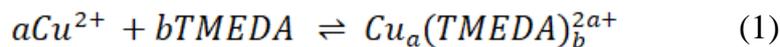
- 本試題連同本頁計 10 頁，總分 100 分。缺頁或破損時，立即尋求補換。
- 實驗開始前請務必先在每一張試卷右上方寫上編號。
- 實驗進行中，請全程穿上實驗衣、戴上安全護目眼鏡，並請遵守實驗安全法則取藥及操作實驗。
- 請確實檢查自己的實驗器材及化學藥品項目是否正確，若數量不符，立即請求補充。
- 本實驗室所提供的公用器材可自由取用；光電比色計為 2 人共用壹台。
- 請僅用實驗桌上之實驗器材及化學藥品來完成以下的實驗目標。
- 使用玻璃器材時，請小心以免玻璃破裂割傷。
- 實驗桌上均備有足夠份量的化學藥品與器材供以完成實驗，請小心使用。若不慎用完藥品或打破器材而需額外補發者，可以向監試老師申請，但在不扣分下只能取一份補發物，若須第二份(或更多)補發物，則每份會扣本實驗總分 5 分。
- 實驗器材使用前、後均須以清水清洗乾淨；實驗完畢後請依指示清理桌面。本實驗所使用過的廢液，請收集至燒杯中，再倒入廢液桶回收。
- 考生僅得使用試場提供之電子計算機。
- 呼叫器、行動電話及計時器等所有電子產品震動或響鈴，視同作弊違規。
- 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。

## 銅含量測量

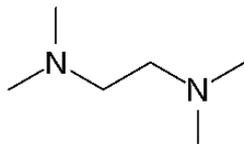
### 一、實驗前言

臺灣是印刷電路板的製造大國，而在製造印刷電路板時會產生大量的銅離子溶液。但高濃度銅離子有害環境，因而環保署規定的排放標準為 $< 23 \mu\text{M}$ 。所以印刷電路板之廢棄液，需要除去銅離子後，才能排放。而最終排放液之銅離子含量必須能有效檢測。本次實作就是要檢測溶液中銅離子的含量。

本實驗是使用錯合方式，讓銅離子和配位基 (N-4-甲基-乙二胺；TMEDA) 結合產生深藍色化合物，式 (1)。再利用分光光度法判斷溶液中銅離子的濃度，判定  $[\text{Cu}_a(\text{TMEDA})_b]^{2a+}$  錯合物的化學計量，最後計算銅離子和配位基形成錯合物之平衡常數。



其中 TMEDA 為雙牙配位基：



### 二、實驗藥品及器材

藥品：

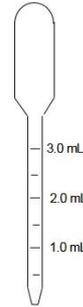
藥 品	數 量	藥 品	數 量
0.02 M, 銅離子溶液	15 mL	0.5 M, TMEDA 溶液	20 mL
0.03M, 銅離子溶液	40 mL	0.03 M, TMEDA 溶液	40 mL
待測液 (未知銅濃度)	5 mL		

※注意：實驗中，分別提供兩種不同濃度的 TMEDA 和銅離子溶液。要非常注意，不要混淆。

器材：

器材 / 規格	數量	器材 / 規格	數量	器材 / 規格	數量
含蓋玻璃瓶	20 個	燒杯 100 mL	1 個	油性筆	1 支
塑膠吸管	8 支	燒杯 500 mL	1 個	尺	1 把
光電比色管	1 支	口罩	1 個	計算機	1 台

器材中有 0.50 mL 刻度之塑膠 (PE) 吸管 (右圖)



公用器材

光電比色計	拭淨紙	去離子水	拋棄式手套	標籤紙
-------	-----	------	-------	-----

公用器材中光電比色計：



可以看到選定的波長是 600 nm

上圖為含樣品之光電比色管放置在 sample chamber 中的模樣。蓋上蓋子之後，讀取對話框裡面的讀數，依序紀錄再利用計算機，進行線性分析及其他數據處理。

### 三、實驗說明、步驟、記錄及問題

(請仔細記錄實驗數據，並且分配時間於實驗操作及回答問題)

#### (一) 銅離子和 TMEDA 錯合物之莫耳消光係數

吸收度和濃度成正比，這稱為比爾定律如公式 (2)：

$$A = \epsilon l C \quad (2)$$

其中 A 為吸收度， $\epsilon$  為莫耳消光係數 ( $M^{-1} cm^{-1}$ )； $l$  為光徑，此處為 1 cm；C 則為物質濃度(M)。此部分你將利用 0.020 M 之銅離子溶液和過量的 TMEDA 溶液反應，確保所有的銅離子，完全形成錯合物，並測量吸收度，由此測得錯合物之莫耳消光係數。

#### 實驗步驟：

此部分需要使用 0.020 M  $Cu^{2+}$  溶液和 0.5 M TMEDA 溶液。

1. 準備 7 個樣品瓶，並依下表加入各物質。

樣品瓶#	1	2	3	4	5	6	7
0.020 M $Cu^{2+}$ , mL	2.5	2.0	1.5	1.0	0.5	0.0	X
0.5 M TMEDA, mL	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
待測液, mL	X	X	X	X	X	X	2.5
去離子水, mL	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	0
總體積, mL	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0

2. 蓋住樣品瓶並上下搖晃，使液體充分混勻。

3. 將光電比色管裝入純水，放入波長已設置為 600 nm 光光度計測量，此數值定為背景值(按 Blank)。[註：請依考生編號使用光電比色計]

4. 倒掉純水後，將光電比色管甩乾，再將樣品瓶中各液體，由低濃度(顏色最淺)者開始，分別倒入 (或用滴管) 光電比色管內，放入分光光度計測量吸收度。

編號： \_\_\_\_\_

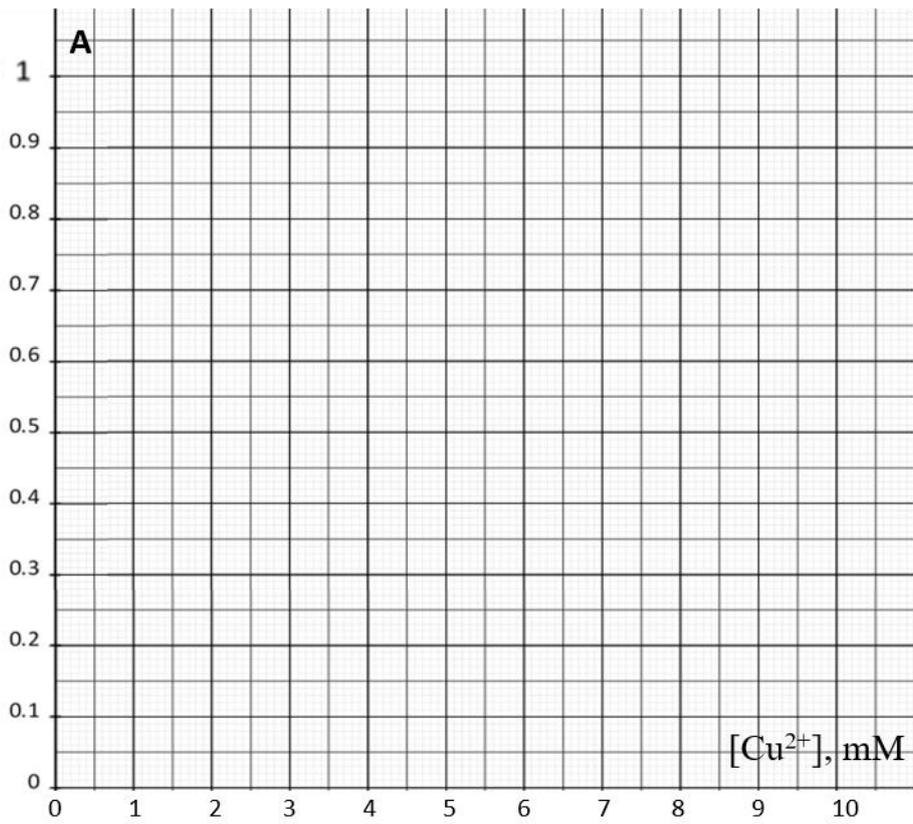
每次測量後，將液體倒回原藥品瓶中，再將光電比色管用乾，即可進行下一個測量。不須每次清洗光電比色管。

5. 在下表中記錄每個樣品瓶（1 至 7）在此波長下的吸光度，並計算稀釋後銅離子濃度。（7 分）

	1	2	3	4	5	6	7
A (600 nm)							
樣品瓶中 $[\text{Cu}^{2+}]$ , mM							

**實驗問題：**

- (a) 將試管 1-6 的吸光度 A 和各樣品瓶中  $\text{Cu}^{2+}$  的濃度作圖。（6 分）



編號： \_\_\_\_\_

在問題(a)的圖上繪製校正直線，利用工程計算機，進行線性迴歸分析（計算機操作可參考第 10 頁附錄）。並參考式(2)及寫出銅錯合物的莫耳消光係數。

寫出回歸分析計算出之線性方程式(含 A, B, r 之數值) (10 分)

$$\epsilon = \text{_____} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

(b) 在問題(a)的圖上標出樣品瓶 7；待測液之吸收度，並寫出待測液中  $\text{Cu}^{2+}$  的濃度。(5 分)

$$[\text{Cu}^{2+}] = \text{_____} \text{ mM}$$

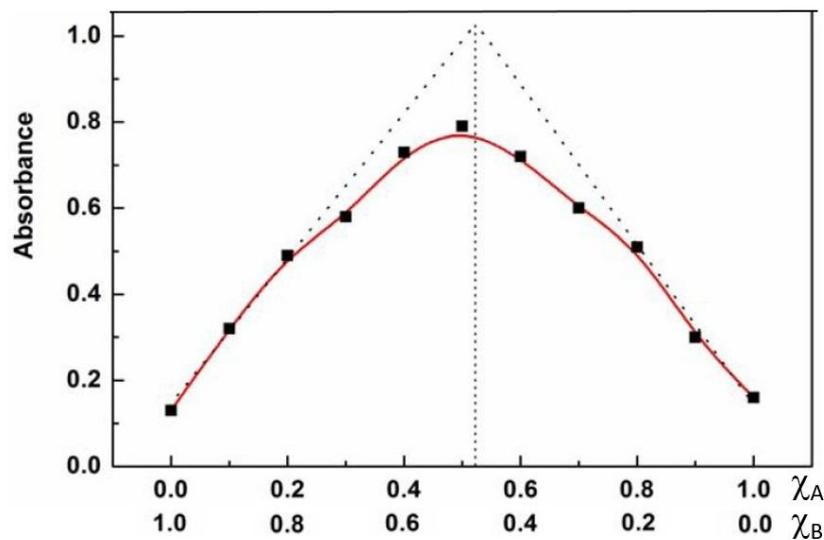
(c) 本實驗之銅錯合物，配合吸收度測量，是否適合作為檢測印刷電路板工廠排放銅離子達標與否之方法？用數據說明你的理由。(10 分)

## (二) 化學計量的判定

在前部分中，我們使用  $Cu_a(TMEDA)_b^{2a+}$  錯合物的顏色來確定樣品中銅的濃度。在此部分則研究  $Cu_a(TMEDA)_b^{2a+}$  錯合物的化學計量，其中 a 和 b 為不大於 3 的整數。

Job's plot 原理：

兩個可結合的物質，將總莫耳濃度保持固定(濃度合固定)，但是有不同的莫耳分率。這用兩個物質的莫耳分率對結合產物濃度作圖，則圖中的最大值(由兩邊畫直線之交會處)會對應於兩種物質的化學計量，例如產物最大值在  $\chi_A = \chi_B = 0.5$  時，其產物計量為 AB。若最大值在  $\chi_A = 0.66$ ； $\chi_B = 0.33$  時，其產物計量為  $A_2B$ 。



典型的 Job's plot

本部分實驗須使用以下溶液：0.030 M  $Cu^{2+}$  溶液，0.030 M TMEDA 溶液

實驗步驟：

1. 使用以下配方，製作 Job's plot。測量時，將樣品瓶中各液體，由一端低濃度(顏色最淺)者開始，分別倒入(或用滴管)光電比色管內，測量吸收度。每次測量後，將液體倒回原樣品瓶中，再將光電比色管甩乾，即可進行下一個測量。

編號：\_\_\_\_\_

但測到顏色最深的樣品後，則需要用純水清洗，之後再重另一端低濃度(顏色最淺)者開始測量。測量並記錄每個樣品在 600 nm 的吸光度。(11 分)

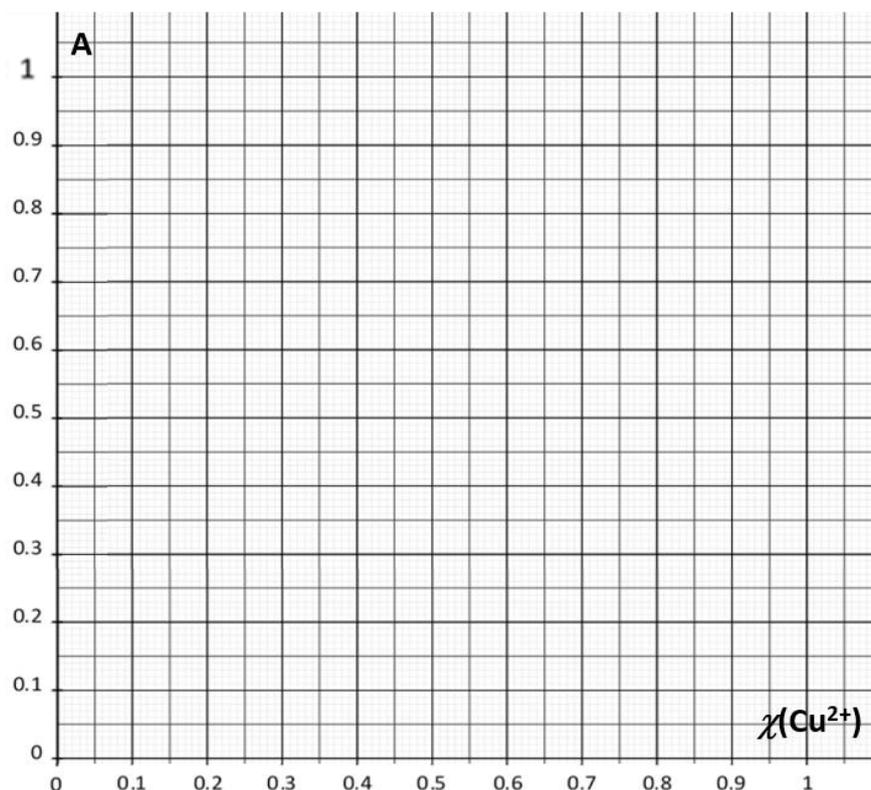
試管 #	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
$V_{Cu^{2+}}$ mL	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0
$V_{TMEDA}$ mL	5.0	4.5	4.0	3.5	3.0	2.5	2.0	1.5	1.0	0.5	0
Total V, mL	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
A (600 nm)											
$\chi(Cu^{2+})$											

2. 用下列公式計算每個樣品瓶中( $Cu^{2+}$ )的莫耳分率，並填入上表。

$$\chi(Cu^{2+}) = \frac{V_{Cu^{2+}}}{V_{Cu^{2+}} + V_{TMEDA}}$$

實驗問題：

(d) 將各樣品瓶吸光度 A 對  $\chi(Cu^{2+})$  作圖。(11 分)



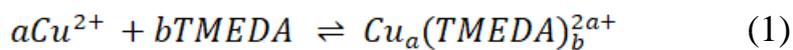
編號： \_\_\_\_\_

(e) 根據您的實驗結果，確定錯合物  $[\text{Cu}_a\text{TMEDA}_b]^{2a+}$  的化學計量。(10 分)

$$a = \text{____}; \quad b = \text{_____}$$

(f) 由於在 Job's plot 中，最大值須由兩直線之交會而得，易有實驗誤差，在判斷最終結果時，仍要參考化合物之性質。銅離子傾向形成 4 配位或 6 配位之錯合物。根據你的化學計量實驗結果，並參考銅錯合物之性質，畫出銅錯合物可能的結構，用  $\widehat{\text{N}}$  表示 TMEDA。(10 分)

(g) 使用你最後決定的 a, b，重寫式(1)，



並寫出銅離子錯合時之平衡常數式。(8 分)

$$K = \text{_____}$$

(h) 根據 Job's plot，選用在線上的數據點，並在(e)之圖上圈出採用之數據點，計算銅離子錯合之平衡常數。提示：可用 600 nm 處之吸收度計算錯合物濃度。

(12 分)

## ※ 附錄：

### 第一階段：進入線性回歸模式

1. 按下 [MODE] 鍵（位於計算機右上方）。
2. 螢幕會顯示選單，按下數字鍵 [2] 選擇 STAT (統計模式)。
3. 接著選擇回歸類型，按下數字鍵 [2] 選擇 A+BX (這代表線性回歸)。
4. 此時螢幕會出現一個表格，包含 X 與 Y 兩欄。

### 第二階段：輸入數據 (Data Input)

1. 輸入所有的 X 值：
  - 輸入第一個 X 數值，按下 [=]。
  - 輸入第二個 X 數值，按下 [=]。
  - 依此類推，直到輸入完所有 X。
2. 切換到 Y 欄位：
  - 使用方向鍵的 [右] 和 [下] 鍵，將游標移動到 Y 欄位的第一格（對應第一個 X）。
3. 輸入所有的 Y 值：
  - 輸入第一個 Y 數值，按下 [=]。
  - 輸入第二個 Y 數值，按下 [=]。
  - 依此類推，確保 X 與 Y 的列數對應正確。
4. 完成輸入：
  - 數據都輸入完畢後，請務必按下 [AC] 鍵。
  - 注意：這不會刪除數據，而是將數據儲存並清空畫面，準備進行計算。

### 第三階段：讀取回歸參數 (A, B, r)

Casio 的線性方程式格式為： $y = A + Bx$

A = 截距、B = 斜率、r = 相關係數

#### 操作步驟：

1. 按下 [SHIFT] 鍵，然後按下數字鍵 [1] (按鍵上方有黃色的 STAT 字樣)。
2. 螢幕出現選單，按下數字鍵 [5] 選擇 Reg (Regression 回歸分析)。
3. 根據你想知道的數值選擇對應的數字：
  - 想求 截距 A：按 [1]，然後按 [=]。
  - 想求 斜率 B：按 [2]，然後按 [=]。
  - 想求 相關係數 r：按 [3]，然後按 [=]。

# 114 學年度普通型高級中等學校數理及資訊學科能力競賽

## 化學科決賽

實作 (二)

時間：100 分鐘

分數：\_\_\_\_\_

### 【注意事項】

- 本試題連同本頁計 8 頁，總分 100 分。缺頁或破損時，立即尋求補換。
- 實驗開始前請務必先在每一張試卷右上方寫上編號。
- 實驗進行中，請全程穿上實驗衣、戴上安全護目眼鏡，並請遵守實驗安全法則取藥及操作實驗。
- 請確實檢查自己的實驗器材及化學藥品項目是否正確，若數量不符，立即請求補充。
- 本實驗室所提供的公用器材可自由取用；光電比色計為 2 人共用壹台。
- 請僅用實驗桌上之實驗器材及化學藥品來完成以下的實驗目標。
- 使用玻璃器材時，請小心以免玻璃破裂割傷。
- 實驗桌上均備有足夠份量的化學藥品與器材供以完成實驗，請小心使用。若不慎用完藥品或打破器材而需額外補發者，可以向監試老師申請，但在不扣分下只能取一份補發物，若須第二份(或更多)補發物，則每份會扣本實驗總分 5 分。
- 實驗器材使用前、後均須以清水清洗乾淨；實驗完畢後請依指示清理桌面。本實驗所使用過的廢液，請收集至燒杯中，再倒入廢液桶回收。
- 考生僅得使用試場提供之電子計算機。
- 呼叫器、行動電話及計時器等所有電子產品震動或響鈴，視同作弊違規。
- 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。

## 不同氧化數之鐵離子含量之測定

### 一、實驗說明

鐵在我們的生活與文明中至關重要，舉凡汽車外殼、蓋房子的鋼筋、煮菜的鍋子、火車的鐵軌、甚至身體中流動的紅血球都含有鐵，人類提取鐵的原料是來自天然的鐵礦砂，然而在自然界中，鐵多以氧化物或鹽類(如碳酸鹽)的狀態存在於礦石之中，人類所使用的鐵器在氧化的過程中也會出現+2 與+3 價混合的鐵離子與陰離子形成化合物。本次實驗將提供+2 與+3 價混合的鐵離子溶液，透過氧化還原滴定的方法測知兩種離子的含量，由於使用具有氧化力的過錳酸鉀為滴定劑，所以只能測到 Fe(II) → Fe(III) 的過程，若要測知原始溶液中 Fe(III) 部分含量，需要加入 Zn 粉末，利用 Zn 的還原力先將 Fe(III) → Fe(II)。

### 二、實驗藥品與器材

器材：

器材 / 規格	數量	器材 / 規格	數量	器材 / 規格	數量
滴定管架及滴定管夾	1 組	錐形瓶 125 mL	3 個	量筒 100 mL	1 個
滴定管 50 mL	1 支	燒杯 250 mL	1 個	玻璃漏斗	1 支
刻度吸量管 25 mL	1 支	小鐵鍋	1 個	洗滌瓶	1 個
安全吸球	1 個	標籤紙	1 張	玻棒	1 支
濾紙	公用	塑膠滴管	公用		

藥品：

藥 品	數 量	藥 品	數 量
待測鐵離子樣品	1 瓶	草酸鈉( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )固體 (分子量：134.00)	公用
過錳酸鉀溶液( $\text{KMnO}_4$ )	1 瓶	鋅粉	公用
硫酸(1M)	1 瓶	蒸餾水、熱水	公用

### 三、實驗步驟（請仔細記錄實驗數據，並且回答問題）

#### A. 標定過錳酸鉀溶液：

A-1 稱取約0.5 g草酸鈉(記錄至小數第三位)，記錄實際重量，放置於125 mL錐形瓶中，加入25.0 mL 1 M硫酸。

A-2 以小鐵鍋取約一半熱水備用。

A-3 於A-1步驟的錐形瓶中，加入12.0 mL過錳酸鉀溶液，然後將錐形瓶泡入小鐵鍋中熱水浴，直到溶液呈透明無色。

A-4 以過錳酸鉀溶液滴定，直到溶液呈粉紅色後30秒不褪色，紀錄滴定體積。

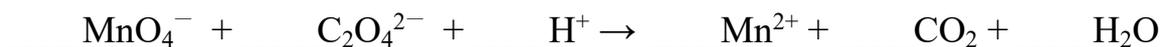
A-5 重覆A-1 ~ A-4步驟一次。(此表共8分)

實驗編號	草酸鈉重量(g)	開始刻度	結束刻度	滴定體積(mL)
第一次				
第二次				

決定採用草酸鈉重量：\_\_\_\_\_ g (2分)

決定採用過錳酸鉀溶液體積：\_\_\_\_\_ mL (2分)

試平衡下列反應式：(6分)



計算過錳酸根溶液濃度(12分)

詳列計算式，並取至小數點後三位

[MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>] = \_\_\_\_\_ M

**B. 樣品中亞鐵離子含量測定：**

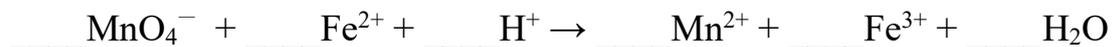
B-1 取一 125 mL 錐形瓶，加入 50.0 mL 待測鐵離子溶液及 10.0 mL 1 M 硫酸。

B-2 以過錳酸鉀溶液滴定，直到溶液呈橘紅色後 30 秒不褪色，紀錄滴定體積。(溶液放置一段時間後將褪為深黃色或橘黃色)

B-3 重覆 B-1 ~ B-2 步驟一次。(此表 6 分)

實驗編號	滴定開始刻度	滴定結束刻度	滴定體積(mL)
第一次			
第二次			

試平衡下列反應式：(6 分)



計算亞鐵離子含量(12 分)

詳列計算式，並取至小數點後三位

每 50 mL 溶液中  $\text{Fe}^{2+}$  的 mmol = \_\_\_\_\_ mmol/50mL 待測溶液

## C. 以鋅粉反應後測定亞鐵離子含量：

C-1 取一 250 mL 燒杯，加入大約 60.0 mL 待測鐵離子溶液，再加入一匙鋅粉，並以玻棒攪拌 3 分鐘。(反應過程會產生氣泡使溶液混濁)

C-2 靜置後確定有部分鋅粉殘留(過量)，再以重力過濾法取得淺綠色澄清溶液。

C-3 在 125 mL 錐形瓶內加入 20.0 mL 過濾液，再加入 10.0 mL 1 M 硫酸。

C-4 以過錳酸鉀溶液滴定，直到溶液呈橘紅色後 30 秒不褪色，紀錄滴定體積。(溶液放置一段時間後將褪為深黃色或橘黃色)

C-5 重覆 C-3 ~ C-4 步驟一次。(此表 6 分)

實驗編號	滴定開始刻度	滴定結束刻度	使用體積(mL)
第一次			
第二次			

## 計算還原後亞鐵離子含量(12 分)

詳列計算式，並取至小數點後三位

每 50 mL 溶液 中  $\text{Fe}^{2+}$  的 mmol = \_\_\_\_\_ mmol/50mL 待測溶液

計算待測鐵離子溶液中( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ )莫耳比值(10分)

請詳列計算式，並將比值以小數表示，取至小數點後三位

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  莫耳比值=\_\_\_\_\_

## 四、問題與計算

1. 今有一礦場挖出礦砂，以鹽酸溶解過濾，假設鹽酸沒有造成氧化數改變，經由上述實驗方法測定後， $(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+})$ 莫耳比值為 1:3 (註：1:3 是為避免同學間滴定結果不同所假設的簡單整數比，不等於上面實驗結果)，已知其礦砂中含鐵成分為  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (分子量 156.69)與  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (分子量 231.53)混合物，請問在此礦砂的含鐵成分中， $\text{Fe}_2\text{O}_3$  與  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的重量百分比分別是多少？(10 分)

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  的重量百分比=\_\_\_\_\_ %、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的重量百分比=\_\_\_\_\_ %

2. 小明在網路上自學化學，找到下列兩個式子：



$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{還原物}]}{[\text{氧化物}]}, \quad n \text{ 為電子轉移數}$$

他想利用這兩個式子算出第 2 題( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ )莫耳比值為 1:3 時，溶液所具有的電位值(E)，請問是多少伏特(V)？ (8 分)

$$E = \underline{\hspace{2cm}} \text{ V}$$