臺北市107學年度高中數學及自然科能力競賽－化學科

實作(一) 時間：90分鐘 分數：

【實驗須知】

1. 實作全程須穿實驗衣、著護目鏡(或平光眼鏡)，並嚴格遵守實驗安全規定。

2. 本測驗所提供藥品數量足夠分析所有未知物，無故不予補發。

3. 測驗前仔細檢查實驗器材，數量不符，立即要求補充，不慎打破，視實情補發，但酌予扣分。

4. **玻璃器材使用前須自行清洗，以免影響實驗結果。**

5. 實驗完畢後，須遵照指示，清理桌面、分類回收。清洗滴定管時，先以自來水沖洗，打開活栓，再倒掛於滴定管架上，晾乾備用。

6. 本實驗所產生的廢液對環境無害，處理時，先以自來水稀釋，再倒入水槽中，直接排放。

7. 本實驗所提供的公用器材可依需求自行取用。

8. 作答時可使用試場所提供之電子計算機，但不得使用個人計算工具。

9. 本試題共12頁，缺頁或破損時，立即尋求補換。須在試卷每一頁右上方寫上大會編號。

10.實驗數據須記錄於試卷內規定位置(寫在背面不計分)，文字力求清晰，不得潦草。

**一、實驗說明**

由磷酸不同解離常數的差異，找出此多質子酸的各當量點的適當指示劑；再利用酸鹼滴定的原理，檢測出混合酸的組成比例。

酸鹼滴定是利用酸鹼中和反應讓溶液中的[H+]濃度改變，進而改變指示劑的顏色，到達滴定終點。 此時，酸與鹼的莫耳數須相同，即

**n酸** = ( N酸×V酸) **= n鹼** = ( N鹼×V鹼)

n, N, V分別為當量莫耳數，當量莫耳濃度與溶液體積。利用上述式子可求出被滴定溶液的未知濃度。

在酸鹼滴定實驗中，不同的酸鹼配對在當量數相同時，會有不同的[H+]濃度(即pH值)。找出當量數相同時的[H+]濃度，便可找到適當的指示劑用於酸鹼滴定實驗。

以一弱酸(HA)為例，弱酸在水中會少量解離，其解離的量會與自身的解離常數(*Ka*)有關，即

HA ⇄ H+ + A–

欲求此溶液的[H+]濃度，可先確認此溶液中的質量與電荷平衡(mass and charge balance)，即

[HA]0 = [HA] + [A–]

[H+] = [A–] + [OH–]

質量平衡中的[HA]0為此弱酸的起始濃度，少量解離後溶液中會產生[H+]、[A–]與剩餘的[HA]；此外水溶液中會有[OH–]，也會與[H+]達成平衡，即[H+][OH–] = *Kw* (水的解離常數)。上述式子可整理為：

在酸性溶液中，；且弱酸解離很少，。

可得

在強鹼BOH滴定時的中和反應為：

HA + BOH ⇄ H+ + A– + OH– + B+

其所對應的質量與電荷平衡為：

[HA]0 = [HA] + [A–]

[H+] + [B+] = [A–] + [OH–]

達當量點時[HA]0 = [B+]0 (酸鹼中和)，可得

or *KaKw =* [H+]3 + *Ka*[H+]2 – *Kw*[H+] + [HA]0[H+]2

在強鹼滴弱酸的環境下，當量點(酸鹼中和後)的溶液是弱鹼性，因此[H+]濃度很小，[HA]0[H+]2 >> [H+]3、*Ka*[H+]2、*Kw*[H+]，故可得當量點的[H+]濃度為：

本次實驗使用的H3PO4是三質子酸，可進行三段解離，擁有三個解離常數分別為*K1*、*K2*與*K3*：

H3PO4 ⇄ H2PO4– + H+

H2PO4– ⇄ HPO42– + H+

HPO42– ⇄ PO43– + H+

利用上述，由H3PO4的三個解離常數，找出第一當量點(消耗一當量H+生成H2PO4– )與第二當量點(消耗二當量H+生成HPO42– )的[H+]濃度( 問題討論2 p.8 ~9 )，藉此找出適當的指示劑用於滴定實驗A並求出H3PO4的濃度。此外，由滴定結果中所獲得各離子的濃度與相對應的莫爾數比例 (問題討論3 p.10 ~12 )，可進一步的求出混合酸中H3PO4與NaH2PO4的組成比例於實驗B。

**二、藥品單**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 藥品 | 數量 | 藥品 | 數量 |
| 酚酞  變色範圍8.3(無色) ~ 10.0(紅色)  置於白色滴眼瓶 | 1瓶 | 溴甲酚綠  變色範圍3.8(黃色) ~ 5.4(藍色)  置於墨綠色滴眼瓶 | 1瓶 |
| 溶液A  (未知濃度H3PO4 )  置於 100 mL燒杯 | 30 mL | 溶液B  (未知濃度H3PO4及NaH2PO4)  置於 150 mL燒杯 | 30 mL |
| 標準0.1 M的KHP溶液  置於50 mL燒杯 | 25 mL | NaOH  置於公用秤旁 | 數瓶 |

**三、個人器材單**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 器材名稱 | 數量 | 器材名稱 | 數量 |
| 滴定管50 mL | 1個 | 錐形瓶 (125 mL) | 3個 |
| 滴定管架及滴定管夾 | 1組 | 燒杯 (500 mL) | 1個 |
| 吸量管10 mL | 1個 | 量筒100 mL | 1個 |
| 吸量管25 mL | 1個 | 玻璃漏斗 | 1個 |
| 安全吸球 | 1個 | 試管刷 | 1個 |
| 玻棒 | 1個 | 抹布 | 1條 |

**四、公用器材單**

|  |  |
| --- | --- |
| 天平 | 蒸餾水 |
| 塑膠滴管 | 衛生紙 |
| 手套 | 清潔劑 |

**五、實驗步驟**

**準備實驗: 標準NaOH溶液製備與標定：**

1. 粗秤約1克的NaOH，倒入500 mL燒杯內，再加蒸餾水溶解稀釋至250 mL均勻混合，製備出標準NaOH溶液。
2. 取約50.0 mL所製備的標準NaOH溶液倒入滴定管內。
3. 以吸量管取10.0 mL濃度為0.1 M的標準KHP溶液，置於錐形瓶內。加入數滴酚酞指示劑，再以標準NaOH溶液滴定，直至溶液顏色改變。紀錄所消耗的體積。
4. 重複步驟1 ~ 3，取平均滴定體積，求出[NaOH]的濃度。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | 第一次 | 第二次 |
| NaOH的重量 (克) |  | |
| 所用去標準NaOH溶液的體積 |  |  |
| 所用去標準NaOH溶液的**平均體積** | ( 1分) | |
| **[NaOH]的濃度**  (須於下方列出詳細計算過程) | (取至小數第二位)  ( 4分) | |

詳列計算過程：

**實驗A: 溶液A中[H3PO4]的濃度測定：**

1. 依問題討論2 ( p.8~9 ) 選取適合指示劑(I)\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_用於滴定磷酸第一當量點至H2PO4–生成；與指示劑(II)\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_用於滴定磷酸第二當量點至HPO42–生成。
2. 以吸量管吸取10.0 mL的溶液A，置於125 mL錐形瓶中。
3. 加入2 ~ 3滴指示劑(I)後，以標準NaOH溶液進行滴定，直至溶液顏色改變。紀錄所消耗的體積 (VAI)。
4. 再加入另一指示劑(II) 2 ~ 3滴後，再以標準NaOH溶液進行滴定，直至溶液顏色改變。紀錄所消耗的體積(VAII)。
5. 重覆步驟6 ~ 8，取平均滴定體積，求出[H3PO4]的濃度。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | 第一次 | 第二次 |
| 指示劑(I)為 | ( 2分) | |
| 指示劑(II)為 | ( 2分) | |
| **VAI** 所用去標準NaOH溶液的體積 |  |  |
| **平均VAI** | ( 1分) | |
| **VAII** 所用去標準NaOH溶液的體積 |  |  |
| **平均VAII** | ( 1分) | |
| **溶液A中[H3PO4]的濃度**(須有計算過程) | (取至小數第二位)  ( 10分) | |

詳列計算過程：( 5分)

**實驗B: 溶液B中[H3PO4]與[NaH2PO4]的濃度測定：**

1. 以吸量管吸取10.0 mL的溶液B，置於125 mL錐形瓶中。
2. 加入2 ~ 3滴指示劑(I)後，以標準NaOH溶液進行滴定，直至溶液顏色改變。紀錄所消耗的體積 (VBI)。
3. 再加入另一指示劑(II) 2 ~ 3滴後，再以標準NaOH溶液進行滴定，直至溶液顏色改變。紀錄所消耗的體積(VBII)。
4. 重覆步驟9 ~ 11，取平均滴定體積，求出[H3PO4]與[NaH2PO4]的濃度。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | 第一次 | 第二次 |
| **VBI** 所用去標準NaOH溶液的體積 |  |  |
| **平均VBII** | ( 1分) | |
| **VBII** 所用去標準NaOH溶液的體積 |  |  |
| **平均VBII** | ( 1分) | |
| **溶液B中[H3PO4]的濃度** (須有計算過程) | (取至小數第二位)  ( 10分) | |
| **溶液B中[NaH2PO4]的濃度** (須有計算過程) | (取至小數第二位)  ( 10分) | |

詳列計算過程：( 10分，各5分)

(空間不夠可利用背頁計算)

**六、問題與討論**

1. 在實驗A中，若溶液A的H3PO4濃度為*c0*，且*c0* >> *K1*，則溶液A在滴定前各離子的濃度[H2PO4–]、[HPO42–]、[PO43–]與[H+]分別為何? (以c0與H3PO4的三個解離常數*K1、K2*與*K3*表示)

（ 8分，各2分）

2. 在實驗A中，到達第一當量點時，溶液中所有的H3PO4轉換為NaH2PO4，濃度為*c0* ([NaH2PO4]0 = *c0*)。而的NaH2PO4會進一步的進行下列兩種反應 (解離與水解)，相對的解離與水解常數分別為*K2*與*Kw/K1*。(暫不考慮HPO42-的進一步解離反應)。

NaH2PO4 ⇄ Na+ + HPO42– + H+ *K2*

NaH2PO4 + H2O ⇄ Na+ + H3PO4 + OH– *Kw/K2*

1. 由反應前的[NaH2PO4]o = *c0*，與反應平衡後產生各物種的濃度(包括[H3PO4]、[H2PO4–]、[HPO42–]、[Na+]、[H+]與[OH–])。試寫出質量平衡式 (mass balance)於下列方框內。（ 3分）
2. 另外，水溶液一直保持中性。故由溶液中的各離子濃度試寫出電荷平衡式 (charge balance) 於下列方框內。（ 3分）
3. 由上述質量與電荷平衡式，推導出第一當量點的 (即)。（ 6分）[提示: [H2PO4–] >> *K1*]
4. 同理，第二當量點的 (即)。將此結果代入H3PO4的解離常數( *K1*= 7×10–3*、K2* = 6×10 –8與*K3* = 5×10–13)，分別算出H3PO4的第一與第二當量點的pH值，並應用於實驗A與B中指示劑(I)與(II)的選取。（ 4分，各2分）

3. 在實驗A與B的滴定過程中，[H3PO4]的濃度與其解離產物的濃度([H2PO4–]、[HPO42–]與[PO43–])，均會隨pH(或[H+])的變化而改變。各濃度的分率(fraction)可表示為

其各分率的分母均相同，為全部含磷物種濃度的總合，而分子為其對應物種的濃度；且全部分率的總和為1 ()。

1. 試證明各分率與[H+] 的關係式可表示為

*K1、K2*與*K3*分別為H3PO4的第一、第二與第三解離常數。（ 8分，各2分）

( 下頁可繼續作答 )

(下頁尚有題目)

1. 由各分率與[H+]的關係式，推導出[H+]在何種濃度下會（ 6分，各2分）

(i) [H3PO4] < [H2PO4–]

(ii) [H2PO4–] < [HPO42–]

(iii) [HPO42–] < [PO43–]

1. 試證明當[H2PO4–]最大時(即第一當量點)， (問題討論2 (c)的結果)。（ 4分）

[提示: *K1×K2×K3*太小可忽略]