

等 級：簡任

類科(別)：商品檢驗

科 目：分析化學研究(包括儀器分析)

考試時間：2小時

座號：_____

※注意：(一)可以使用電子計算器。

(二)不必抄題，作答時請將試題題號及答案依照順序寫在試卷上，於本試題上作答者，不予計分。

(三)本科目除專門名詞或數理公式外，應使用本國文字作答。

- 一、砷酸鈉 (Na_3AsO_4) 水溶液屬於三質子鹼，其三個 K_b 值分別為 3.2×10^{-4} 、 9.1×10^{-8} 和 1.7×10^{-12} 。以鹽酸滴定砷酸鈉水溶液時，可用酚酞(變色範圍 8.0~9.6)或溴甲酚綠(變色範圍 3.8~5.4)當指示劑，分別測得前兩個當量點；第三個當量點則無法以指示劑測得。今有五種水溶液(A~E)各 100 mL，每種水溶液可能含有 $\text{NaOH}(\text{aq})$ 、 $\text{Na}_3\text{AsO}_4(\text{aq})$ 和 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4(\text{aq})$ ，三者中任一個或兩個成分。針對每種水溶液進行兩次酸鹼滴定(每次取 25.0 mL)：第一次加入酚酞指示劑，以 0.10 M 鹽酸溶液滴定，直到溶液變色為止；第二次則加入溴甲酚綠指示劑，再以 0.10 M 鹽酸溶液滴定，直到溶液變色為止。每種水溶液每次滴定所消耗的鹽酸溶液體積都列於下表中；試回答下列各小題：

指示劑	A	B	C	D	E
酚酞	20.0	20.0	15.0	15.0	0
溴甲酚綠	20.0	30.0	30.0	40.0	18.0

(一)寫出這五種水溶液(A~E)之組成。(10分)

(二)計算水溶液D中各成分的濃度。(6分)

(三)說明 $\text{NaOH}(\text{aq})$ 和 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4(\text{aq})$ 是否可同時穩定存在同一溶液中？(4分)

(四)當砷酸水溶液的 pH 控制在 9.0 時，求此系統中各物種之濃度間的比例(將主要物種濃度定為 1)。(5分)

- 二、柳酸 ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$) 的含量可用氧化還原滴定來決定。本題牽涉四個反應：(1) 柳酸和 Br_2 反應生成 2,4,6-三溴酚 ($\text{C}_6\text{H}_3\text{OBr}_3$)、 CO_2 和 Br^- (2) BrO_3^- 和 Br^- 反應產生 Br_2 (3) I^- 和 Br_2 反應產生 I_2 和 Br^- 及 (4) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和 I_2 反應生成 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 和 I^- 。首先將 2.00 克柳酸樣品配成 100 mL 水溶液。取 20.0 mL 樣品溶液置於錐形瓶中，加入 4.0 mL 之 0.050 M KBrO_3 水溶液、5.0 mL 之 1.0 M KBr 水溶液及 1.0 mL 之 6 M 鹽酸，攪拌使溴化反應完全。然後加入 5.0 mL 之 1.0 M KI 水溶液及數滴澱粉指示劑，再以 0.010 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液滴定，需消耗 18.0 mL 以達滴定終點。

(一)寫出反應(1)~(4)之平衡反應式。(8分)

(二)計算反應(2)所產生之 Br_2 的濃度。(4分)

(三)計算原始樣品溶液中之柳酸濃度。(4分)

(四)計算柳酸樣品中所含柳酸(分子量 138)之百分比。(3分)

(五)何謂限量試劑？寫出反應(1)和(2)之限量試劑。(6分)

(請接背面)

等 級：簡任

類科(別)：商品檢驗

科 目：分析化學研究(包括儀器分析)

三、EDTA 為六質子酸(以 H_6Y^{2+} 代表)，可和金屬離子形成極穩定的 1:1 錯離子，例如 FeY^- 和 NiY^{2-} 之形成常數分別為 1.2×10^{25} 和 2.8×10^{16} 。藉由控制 pH 值可定量 Fe^{3+} 和 Ni^{2+} 混合溶液之個別濃度。取 20.0 mL 樣品溶液 (Fe^{3+} 和 Ni^{2+} 混合液) 置於錐形瓶中，加入適量 pH 5.0 之緩衝溶液及指示劑，然後以 0.040 M 之 EDTA 標準溶液滴定，需消耗 30.0 mL 才達滴定終點。另取 20.0 mL 之樣品溶液置於錐形瓶中，將 pH 值調至 2.0，加入指示劑，然後以 0.040 M 之 EDTA 標準溶液滴定，需消耗 20.0 mL 以達滴定終點。已知 EDTA 在 pH 2.0 有 2.6×10^{-14} 的比例以 Y^{4-} 的形式存在；試回答下列各小題：

- (一) 計算樣品溶液中之 Fe^{3+} 和 Ni^{2+} 的總濃度。(4 分)
- (二) 計算樣品溶液中之 Fe^{3+} 和 Ni^{2+} 的濃度。(6 分)
- (三) 求 FeY^- 在 pH 2.0 之條件形成常數 (conditional formation constant)。(3 分)
- (四) 在 pH 2.0 之 EDTA 滴定達當量點時， Y^{4-} 的濃度為多少？(5 分)
- (五) 在(四)小題之當量點時， Ni^{2+} 形成錯合物的比例為多少？(4 分)
- (六) 由(四)、(五)之結果說明在 pH 2.0 之選擇性滴定的意義。(3 分)

四、光譜法常用於測定分析物的濃度。某有機弱酸 (HA) 及其共軛鹼 (A^-) 之水溶液在 380 nm 和 420 nm 之莫耳吸光度 (ϵ) 如下表所示。取 20 mL 之 0.100 M HA 水溶液 (pH 值控制在 5.00) 以 20 mL 正己烷萃取。將 2.00 mL 萃取後之水溶液置於光徑 1 cm 之樣品槽中，測得 380 nm 和 420 nm 之吸光度 (A) 如下表之最右欄。

波長, nm	ϵ (HA), $M^{-1} \cdot cm^{-1}$	ϵ (A^-), $M^{-1} \cdot cm^{-1}$	A (樣品溶液)
380	60	640	0.406
420	320	40	0.816

- (一) 計算萃取後之水溶液中之 HA 和 A^- 的濃度。(8 分)
- (二) 計算 HA 之酸解離常數 K_a 。(4 分)
- (三) 求有多少百分比的有機弱酸被萃取至正己烷層。(4 分)
- (四) 求此萃取之分配係數 ($K = [HA]_{有機相}/[HA]_{水相}$)。(3 分)
- (五) 求此萃取之分布係數 ($D = [HA]_{有機相}/([HA]+[A^-])_{水相}$)。(3 分)
- (六) 說明 pH 值如何影響分布係數 (D)。(3 分)