

類 科：環境檢驗  
科 目：分析化學  
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。

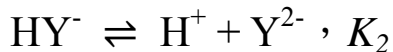
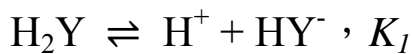
(三)本科目除專門名詞或數理公式外，應使用本國文字作答。

一、已知純水在溫度 298 K 與 T K 時的離子積常數( $K_w$ )分別為  $1.0 (\pm 0.1) \times 10^{-14}$  與  $4.0 (\pm 0.4) \times 10^{-14}$ ，根據所述，回答下列問題：

(一)若純水在 298 K 時所含的氫離子的體積莫耳濃度為  $m (\pm \Delta m)$ ，則  $m$  與  $\Delta m$  的數值各為何？估計之，並詳述計算過程，已知若  $z = f(x, y)$ ，則  $(\Delta z)^2 = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)^2 (\Delta x)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)^2 (\Delta y)^2$ ，其中  $\Delta z$ 、 $\Delta x$  與  $\Delta y$  分別代表  $z$ 、 $x$  與  $y$  的標準偏差 (standard deviation)。(15 分)

(二)若純水在 T K 時所含的氫離子的體積莫耳濃度是在 298 K 時的  $p (\pm \Delta p)$  倍，則  $p$  與  $\Delta p$  的數值各為何？估計之，並詳述計算過程。(10 分)

二、已知  $H_2Y$  是一雙質子酸，在水中會進行下列解離反應， $K_1$  與  $K_2$  是其第一與第二段解離常數：

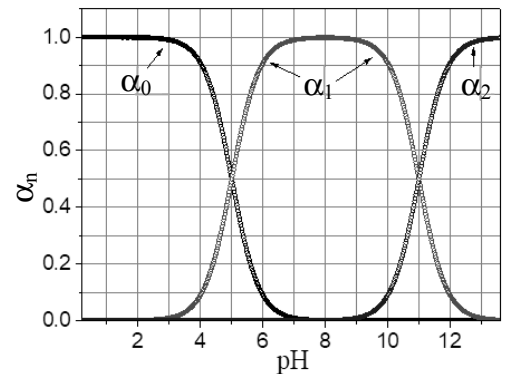


實驗顯示：若將  $H_2Y$  溶於不等 pH 值的緩衝溶液中時，其與各衍生物的莫耳分率(簡稱  $\alpha_n$ ， $n = 0, 1, 2$ )會隨 pH 值變化而變化，如下圖所示，其中  $\alpha_n$  的定義為：

$$\alpha_0 = \frac{[H_2Y]}{[H_2Y] + [HY^-] + [Y^{2-}]} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}$$

$$\alpha_1 = \frac{[HY^-]}{[H_2Y] + [HY^-] + [Y^{2-}]} = \frac{K_1[H^+]}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}$$

$$\alpha_2 = \frac{[Y^{2-}]}{[H_2Y] + [HY^-] + [Y^{2-}]} = \frac{K_1K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}$$

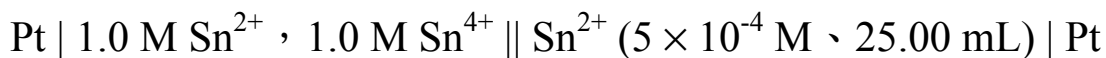


根據所述，回答下列問題：

(每小題 5 分，共 20 分)

- (一)估計  $K_1$  與  $K_2$  的數值，並詳述推導過程。若無推導過程則不予計分。
- (二)現有一杯溶液，內含 0.10 M 的  $H_2Y$  與 0.10 M 的  $Na_2Y$ ，其中  $Na_2Y$  是  $H_2Y$  的二鈉鹽。根據「物質守恆」定律與「電荷守恆」定律，分別列出一條方程式，足以描述在該溶液中相關物種間的濃度關係。
- (三)根據子題(二)中所列方程式以及其他相關平衡定律式，推導出該溶液中  $[H_2Y]$  與  $[Y^{2-}]$  的相互關係。
- (四)承子題(三)，估計該混合液的 pH 值，並詳述計算過程。

三、若在下述電池的陰極半電池中逐量添加 V mL、 $1 \times 10^{-3}$  M 的  $\text{Fe}^{3+}$  離子，所得結果如圖(A)，其中  $E_{cell}$  代表電池電壓。

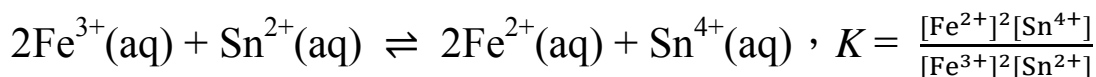


已知  $\text{Sn}^{4+}$  與  $\text{Fe}^{3+}$  離子的還原半反應如下所示，其中  $E^{\circ}_{\text{Sn}}$  與  $E^{\circ}_{\text{Fe}}$  為各半反應的形式電位(Formal potential)。若各半反應的還原電位均符合能斯特方程式，根據所述，回答下列問題：



(一)估計  $a$  的數值，並詳述計算過程。(5 分)

(二)已知  $\text{Fe}^{3+}$  與  $\text{Sn}^{2+}$  離子會進行下列反應， $K$  為其平衡常數：

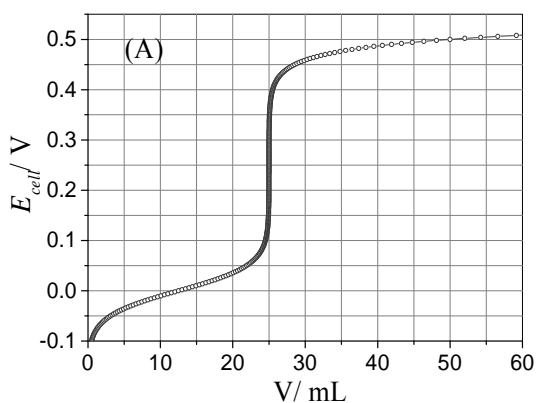
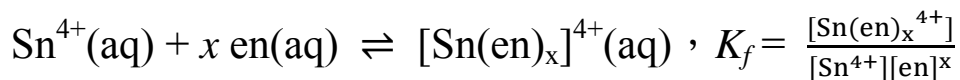


若將 1.0 mol  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  加入 1.0 公升 0.001 M 的  $\text{SnCl}_2$  溶液中，則  $\text{Sn}^{2+}$  離子的最終濃度為多少 M？並詳述計算過程，其中體積變化可忽略不計，且  $\text{Fe}^{3+}$  與  $\text{Sn}^{2+}$  離子在水中不會引起其他反應。(10 分)

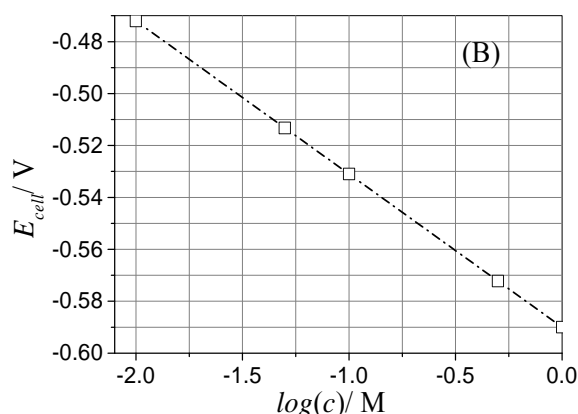
(三)實驗顯示：若以一含有 1.0 M  $\text{Sn}^{2+}$  與 1.0 M  $\text{Sn}^{4+}$  的溶液(簡稱溶液 A)，以及另一含有 0.001 M  $\text{Sn}^{2+}$ 、0.001 M  $\text{Sn}^{4+}$  與  $c$  M 乙二胺的溶液(簡稱溶液 B)，作為下述電池中各半電池的電解液：



則該電池的電壓值(簡稱  $E_{cell}$ )會隨  $c$  的數值增加而降低，如圖(B)所示。已知乙二胺(簡稱 en)不會與  $\text{Sn}^{2+}$  離子進行反應，不會在水中水解，僅會與  $\text{Sn}^{4+}$  離子進行下列反應，其中  $K_f$  為其平衡常數，而  $x$  為 en 的反應係數，估計  $K_f$  與  $x$  的數值，並詳述計算過程。(15 分)

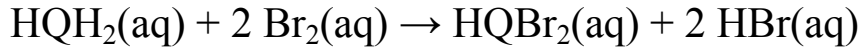
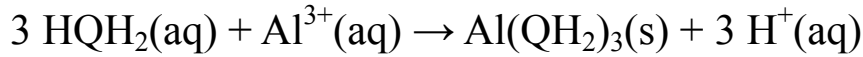


圖(A)



圖(B)

四、已知化合物  $\text{HQH}_2$  可分別與鋁離子及溴進行下列反應：



某生根據上述反應，定量分析一包含有  $\text{AlCl}_3$  (式量：133.5) 的不純物；實驗步驟與結果如下：

- (1) 以蒸餾水溶解該不純物。過濾去除雜質。在澄清濾液中逐量加入  $\text{HQH}_2$ 。溶液出現沉澱物。
- (2) 溶液不再產生沉澱後，過濾、收集沉澱物。
- (3) 於沉澱物中逐滴加入鹽酸。俟沉澱物完全溶解後，加入 40.00 mL、0.010 M  $\text{Br}_2$ 。溶液呈現紅棕色。
- (4) 加入過量  $\text{KI}$  以及數滴澱粉試劑。溶液呈現藍紫色。以 0.010 M 的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液進行滴定。滴入 40.00 mL  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  時，溶液由藍紫色褪為無色。

根據所述，回答下列問題：

- (一) 寫出  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  與  $\text{I}_2$  反應時的淨離子反應式，其中係數須以最小整數比表示。(5 分)
- (二) 在步驟(3)中，添加鹽酸的目的為何？並以化學反應式解釋之，其中係數須平衡。(5 分)
- (三) 若實驗誤差可忽略不計，則不純物中含有多少克的  $\text{AlCl}_3$ ？並詳述計算過程。(15 分)