

110年公務人員特種考試司法人員、法務部調查局
調查人員、海岸巡防人員、移民行政人員考試及110年
未具擬任職務任用資格者取得法官遴選資格考試試題

考試別：調查人員
等別：三等考試
類科組：化學鑑識組
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、考慮以 0.0100 M EDTA、pH 為 8.00 的緩衝溶液滴定 25.0 mL 的 0.0200 M MnSO_4 。已知水溶液中的自由 EDTA 物種，以 Y^{4-} 形式存在的分率， $\alpha_{\text{Y}^{4-}} = 4.2 \times 10^{-3}$ ，而 Mn^{2+} 與 Y^{4-} 反應形成錯合物的形成常數 $K_f = 10^{13.89}$ 。

(一)試計算在下列添加 EDTA 體積下的 pMn^{2+} 值：

(A) 20.0 mL (5 分)

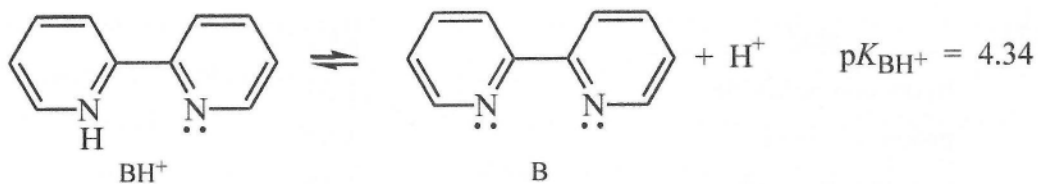
(B) 50.0 mL (5 分)

(C) 60.0 mL (5 分)

(二)試計算在 0 mL，20.0 mL，49.0 mL，49.9 mL，50.1 mL，與 55.0 mL，共 6 個不同添加 EDTA 體積下的 pMn^{2+} 值。(6 分)

(三)試繪製出滴定曲線(pMn^{2+} vs. 添加 EDTA 體積，並標示 x 與 y 軸刻度)。(4 分)

二、多少 mL 的 0.246 M HNO_3 需要添加至 213 mL 的 0.00666 M 2,2'-bipyridine 使 pH 為 4.19？2,2'-bipyridine (B) 為弱鹼，其共軛酸 BH^+ 的酸解離 pK_a (即 pK_{BH^+}) = 4.34。(20 分)



三、有些人對食物防腐劑 sulfite (SO_3^{2-}) 有過敏反應，這個防腐劑可用儀器分析或者是用氧化還原滴定測定：在 50 mL 的酒 (wine)，添加含有 (0.8043 g KIO_3 + 6.0 g KI) /100 mL 的 5 mL 溶液。以 1.0 mL 的 6.0 M H_2SO_4 酸化，將 IO_3^- 定量地轉化為 I_3^- 。 I_3^- 與 SO_3^{2-} 反應可生成 SO_4^{2-} 後，會在水溶液中產生過剩的 I_3^- 。這些過剩的 I_3^- 需要 12.86 mL 的 0.04818 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 以達到澱粉終點 (starch end point)。

(一)寫出當 H_2SO_4 添加到含 KIO_3 + KI 時，所發生的化學反應，並解釋為何 6.0 g KI 要添加至儲備溶液 (stock solution) 中。有必要精確地測量 6.0 g 嗎？有必要精確地測量 1 mL 的 H_2SO_4 嗎？(5 分)

(二)寫出 I_3^- 與 sulfite (SO_3^{2-}) 間的平衡反應式。(5 分)

(三)試求算酒的 sulfite (SO_3^{2-}) 濃度。將答案以 mol/L 及 mg SO_3^{2-} /L 為單位表示。(10 分)

(四)t 檢定。另一批酒以 iodimetric 法測量 3 次，發現含有 277.7 mg SO_3^{2-} /L，其標準偏差為 ± 2.2 mg/L。以分光光度分析法測量 3 次所得的結果為 273.2 ± 2.1 mg/L。這些結果在 95%信賴水準下，有顯著差異嗎？(5 分)

本題相關資訊：

1. 原子量數據如下：H=1, C=12, O=16, S = 32, K= 39, I = 127 g/mol。

2. t 檢定相關資訊：

(1)聚合變異數 = $S_{\text{pooled}} = [(s_1^2 (n_1-1) + s_2^2 (n_2-1)) / (n_1+n_2-2)]^{0.5}$

(2)比較平均值的 t 檢定公式： $t = |X_{1,\text{avg}} - X_{2,\text{avg}}| / S_{\text{pooled}} [n_1 n_2 / (n_1 + n_2)]^{0.5}$

(3)t 值簡表如下：

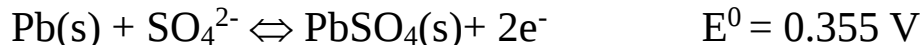
t 值簡表		
	信賴水準 (%)	
自由度	95	99
4	2.776	4.604
5	2.571	4.032
6	2.447	3.707

四、考慮活性 (activities) 的鉛酸電瓶 (lead-acid battery) 問題：用來啟動汽車的一個 12 V 鉛酸電瓶是由 6 個 2 V 的電池組成。第一個可充電電瓶是在 1859 年由法國物理學家 Gaston Plante 在 25 歲發明的。它的電極是一個具有大表面積的金屬鉛網 (lead grids)。固體 PbO_2 是被壓在陰極 (cathode) 上。電池充滿 H_2SO_4 水溶液，當電充滿時，它是 $\sim 35 \text{ wt}\% \text{ H}_2\text{SO}_4 \approx 5.5 \text{ m}$ (重量莫耳濃度) ($\sim 4.4 \text{ M}$ 體積莫耳濃度)。在放電過程 (當電瓶正在產電時)， Pb 在陽極 (anode) 被氧化成 $\text{PbSO}_4(\text{s})$ 。在陰極， PbO_2 被還原成 $\text{PbSO}_4(\text{s})$ 。當電池放電，兩個電極會被塗覆 $\text{PbSO}_4(\text{s})$ 。兩個反應都會消耗 H_2SO_4 ，其濃度在放電過程會減至 $\sim 22 \text{ wt}\% \approx 2.9 \text{ m}$ 。

Cathode (陰極)：



Anode (陽極)：



(一)寫出電瓶的線圖 (line diagram)，包括在每個電極的 PbSO_4 。(6 分)

(二)寫出電瓶放電過程的淨反應及求算 E^0 。(6 分)

(三)對一個完全充電的鉛酸電瓶，寫出每一個半反應的能士特 (Nernst) 方程式，包括活性係數 (activity coefficients)。在能士特方程式的溶質濃度，將其表示為重量莫耳濃度， m 。在一個完全充電的電瓶，電解質濃度為 $5.5 \text{ m H}_2\text{SO}_4$ ($35 \text{ wt}\% \text{ H}_2\text{SO}_4$)。固體的活性為 1。但是，在 $35 \text{ wt}\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中 H_2O 的活性 (activity) 不是 1，因為酸的濃度很大。對於水，其活性可表為 $A_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}_2\text{O}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ ，對於硫酸鹽，其活性可表為 $A_{\text{SO}_4^{2-}} = m_{\text{SO}_4^{2-}} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$ ，而對於 H^+ ，其活性可表為 $A_{\text{H}^+} = m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+}$ 。(6 分)

(四)將陰極與陽極方程式合併成單一的能士特方程式，具有單一的對數項。(6 分)

(五)在 $35 \text{ wt}\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中 H_2O 的活性，以水的蒸汽壓下降法測量，在 25°C 下為 $A_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}_2\text{O}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0.66$ 。 SO_4^{2-} 與 H^+ 的活性不能分開測量，但其平均活性可被測量。對於一個 C_mA_n 鹽類，含 C^{n+} 陽離子與 A^{m-} 陰離子，其平均活性係數可定義為 $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^m \gamma_-^n)^{1/(m+n)}$ ，其中 γ_+ 與 γ_- 為各別的活性係數。平均活性係數是一個熱力學上有定義、可測量的量。對於 $5.5 \text{ m H}_2\text{SO}_4$ ，在 25°C 下 $\gamma_{\pm} = ((\gamma_{\text{H}^+})^2 (\gamma_{\text{SO}_4^{2-}})^1)^{1/3} = 0.22$ (由含有 H_2SO_4 的加凡尼 (galvanic) 電池所測得)。

在能士特方程式中，使用 $A_{\text{H}_2\text{O}} = 0.66$ 及 $\gamma_{\pm} = 0.22$ ，同時使用 $m_{\text{H}^+} = 11.0 \text{ mol/kg}$ 與 $m_{\text{SO}_4^{2-}} = 5.5 \text{ mol/kg}$ ，求算在鉛酸電瓶的電壓。(6 分)