

114年公務人員高等考試三級考試試題

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、平衡反應式： $\text{Cd}_{(s)} + 2\text{Ag}^{+}_{(aq)} \leftrightarrow 2\text{Ag}_{(s)} + \text{Cd}^{2+}_{(aq)}$ ；

$$E^0_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}} = 0.7996 \text{ V}; E^0_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0.4030 \text{ V};$$

$$RT/F \text{ (} T = 25^{\circ}\text{C)} = 0.05916$$

(一)計算平衡反應式的標準電位 (E^0)。(5 分)

(二)寫出平衡常數 (equilibrium constant) 與濃度的關係式及平衡常數與標準電位 (E^0) 的關係式。(6 分)

(三)計算平衡常數。(6 分)

(四)計算在 $[\text{Ag}^{+}] = 0.020 \text{ M}$ and $[\text{Cd}^{2+}] = 0.050 \text{ M}$ 下的電位 (E)，答案需符合濃度之有效數字。(8 分)

二、以原子光譜法測量土壤中鉛含量，四次重複實驗測得 246, 249, 255, 251 ppb 濃度。

(一)說明樣品前處理法，以獲得均勻溶液。(7 分)

(二)計算平均值、標準偏差 (standard deviation) 及相對標準偏差。(4 分)

(三)參照下表，在 95% 信心度下 t 值是多少？計算平均值的標準差 (systematic error, SE)。將平均值 ($\pm \text{SE}$) 以正確有效數字表示。(7 分)

Degree of Freedom	80%	90%	95%	99%	99.9%
1	3.08	6.31	12.7	63.7	6.37
2	1.89	2.92	4.30	9.92	31.6
3	1.64	2.35	3.18	5.84	12.9
4	1.53	2.13	2.78	4.60	8.61
5	1.48	2.02	2.57	4.03	6.87

(四)若可接受之土壤中鉛含量為 245 ppb，在 95%信心度下實驗值與可接受值比較，計算 t 值，並決定實驗值與可接受值是否有顯著差異。(7 分)

三、磷酸緩衝溶液含 $0.10\text{ M KH}_2\text{PO}_4$ 以及 $0.050\text{ M Na}_2\text{HPO}_4$ ， H_3PO_4 之 $K_a=7.11\times 10^{-3}$ ； H_2PO_4^- 之 $K_a=6.32\times 10^{-8}$ ； HPO_4^{2-} 之 $K_a=4.5\times 10^{-13}$ 。

(一)此緩衝溶液中存在各種離子或多質子酸，寫出此緩衝溶液中存在的四項酸鹼化學平衡式，其中那一項為主要化學平衡式？(6分)

(二)列出此緩衝溶液之正負電荷平衡式 (charge balance equation) 及磷酸離子總質量平衡式 (mass balance equation)。列出可忽略之微量濃度並計算主要離子濃度。(8分)

(三)依(二)所得濃度計算溶液的 pH 值。(3分)

(四)在 0.10 L 的此緩衝溶液中加入 5.0 mL 的 0.20 M HCl 計算溶液的 pH 值。(8分)

四、 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(K_{sp}=1.2\times 10^{-18})$ 分別溶於純水與含 0.10 M NaCl 的水溶液中。

(一)列出溶於純水中的化學平衡式並計算 Hg_2Cl_2 的溶解度。(5分)

(二)若不考慮離子強度，計算溶於 0.10 M NaCl 的水溶液中 Hg_2Cl_2 的溶解度。(6分)

(三)計算 0.10 M NaCl 水溶液的離子強度 (μ)，以及 Hg_2^{2+} ($\alpha=0.40$) 與 Cl^- ($\alpha=0.30$) 離子的 activity coefficient。(7分)

$$\log \gamma_A = \frac{-0.51 \times z_A^2 \times \sqrt{\mu}}{1 + 3.3 \times \alpha_A \times \sqrt{\mu}}$$

(四)若考慮離子強度，重新計算溶於 0.10 M NaCl 的水溶液中 Hg_2Cl_2 的溶解度。(7分)