

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。

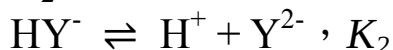
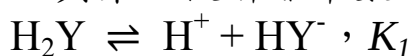
(三)本科目除專門名詞或數理公式外，應使用本國文字作答。

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 Δm 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 Δz 、 Δx 與 Δy 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 Δp 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：

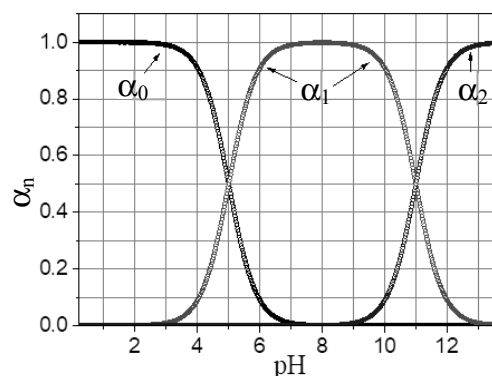


實驗顯示：若將 H_2Y 溶於不等 pH 值的緩衝溶液中時，其與各衍生物的莫耳分率(簡稱 α_n ， $n = 0, 1, 2$)會隨 pH 值變化而變化，如下圖所示，其中 α_n 的定義為：

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

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

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



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、 1×10^{-3} M 的 Fe^{3+} 離子，所得結果如圖(A)，其中 E_{cell} 代表電池電壓。

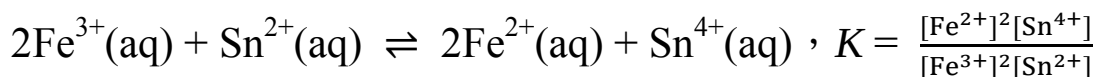


已知 Sn^{4+} 與 Fe^{3+} 離子的還原半反應如下所示，其中 E°_{Sn} 與 E°_{Fe} 為各半反應的形式電位(Formal potential)。若各半反應的還原電位均符合能斯特方程式，根據所述，回答下列問題：



(一)估計 a 的數值，並詳述計算過程。(5 分)

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

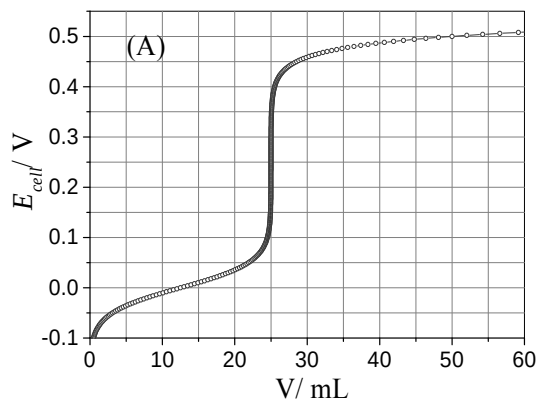
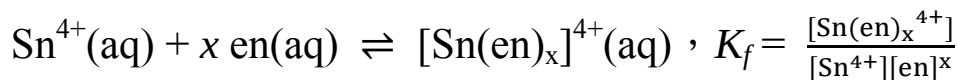


若將 1.0 mol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 加入 1.0 公升 0.001 M 的 SnCl_2 溶液中，則 Sn^{2+} 離子的最終濃度為多少 M？並詳述計算過程，其中體積變化可忽略不計，且 Fe^{3+} 與 Sn^{2+} 離子在水中不會引起其他反應。(10 分)

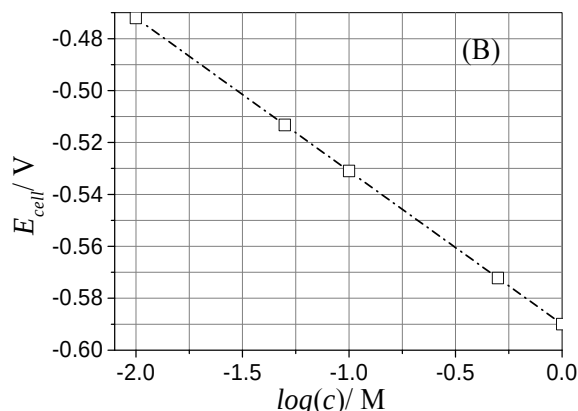
(三)實驗顯示：若以一含有 1.0 M Sn^{2+} 與 1.0 M Sn^{4+} 的溶液(簡稱溶液 A)，以及另一含有 0.001 M Sn^{2+} 、0.001 M Sn^{4+} 與 c M 乙二胺的溶液(簡稱溶液 B)，作為下述電池中各半電池的電解液：



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 Sn^{2+} 離子進行反應，不會在水中水解，僅會與 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)

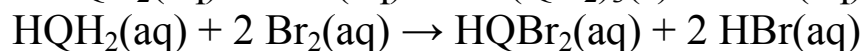
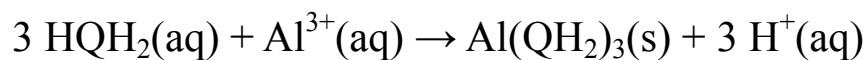


圖(A)



圖(B)

四、已知化合物 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 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 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 Br_2 。溶液呈現紅棕色。
- (4) 加入過量 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 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 AlCl_3 ？並詳述計算過程。(15 分)