

等 別：三等考試
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。

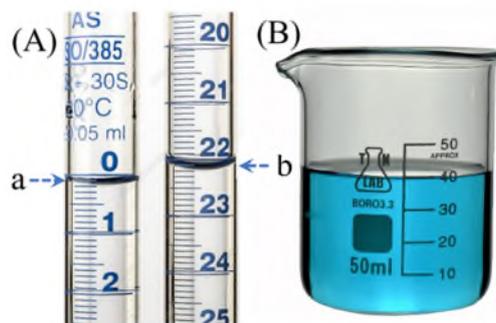
(三)本科目除專門名詞或數理公式外，應使用本國文字作答。

一、某生以標準氫氧化鈉溶液滴定一鹽酸溶液時，先將前者填充於滴定管中(圖(A))，再將後者置於滴定管下方的燒杯中，其體積如圖(B)所示。根據所述，回答下列問題：

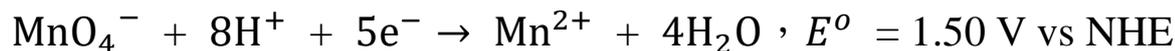
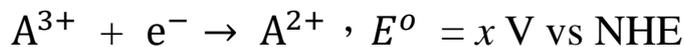
(一)若在實驗前須先自行標定氫氧化鈉，使之成為標準溶液，則應如何進行？詳述之，其中須包括所需的一級標準品名稱、依據的化學反應式，需要的指示劑以及終點判定依據，否則不予計分，已知實驗室中恰無標準鹽酸或標準硫酸溶液可供利用。(10 分)

(二)當滴定管中的液面從 a 點降至 b 點時，燒杯中溶液的總體積將成為多少毫升？估計之，其中數值的不準度或有效位數須與器皿精準度一致，否則不予計分，假設水溶液的體積具有加成性，化學反應或操作失誤所引起的體積變化可忽略不計。(5 分)

(三)該生以 $0.010(\pm 0.001)$ M 的標準氫氧化鈉滴定一杯體積為 $50.00(\pm 0.05)$ 毫升的鹽酸溶液。若滴入 $25.00(\pm 0.05)$ mL 時，滴定恰達終點，則該鹽酸溶液中氫離子的體積莫耳濃度與偏差各為何？詳述計算過程，已知若 A 是 a 與 b 的函數： $A=f(a, b)$ ，且 ΔA 、 Δa 與 Δb 分別為其偏差，則： $(\Delta A)^2 = \left(\frac{\partial f}{\partial a}\right)^2(\Delta a)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial b}\right)^2(\Delta b)^2$ (5 分)

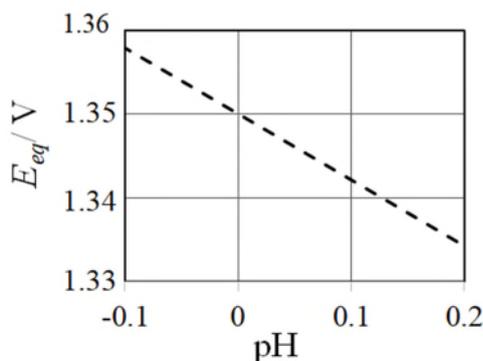


二、已知過錳酸鉀 (KMnO_4) 可在酸性環境中將 A^{2+} 離子氧化成 A^{3+} 離子。某生以過錳酸鉀滴定 50.00 mL、0.100 M 的 A^{2+} 離子時，發現滴定到達終點時的電位值 (簡稱 E_{eq}) 與溶液的 pH 值有關，會隨 pH 值上升而下降，如下圖所示。已知過錳酸根與 A^{3+} 離子的標準還原電位如下，根據所述，回答下列問題：



(一) 根據過錳酸根離子與 A^{3+} 離子的還原半反應，分別列出相關的能斯特 (Nernst) 方程式。(10 分)

(二) 試問 x 的數值為何？並詳述推導過程，數值準確至小數第二位；無理論推導，不予計分。(10 分)



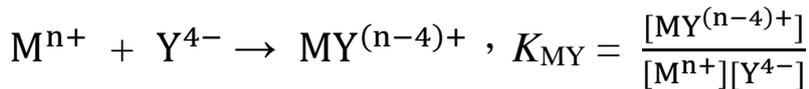
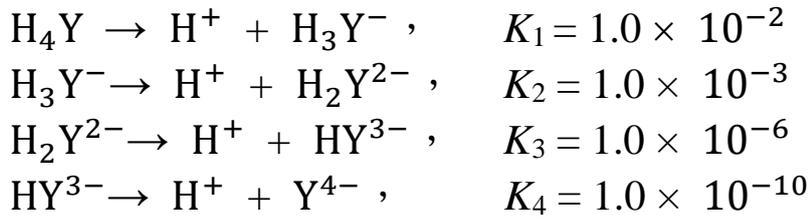
三、某生分析一杯氯化鉀溶液的濃度時，先在其中加入 3.40 克硝酸銀 (FW 170.0)，再逐量添加 1.20 M 的氨水。當滴入 50.00 mL 氨水時，溶液瞬間轉為澄清。已知待測溶液的體積為 50.00 mL，不含其他溶質，且氯化銀在水中會進行解離反應，又銀離子會與 NH_3 進行錯合反應，則根據所述，回答下列問題，其中氨的水解反應可忽略不予考慮。



(一) 依據質量守恆定律、電荷守恆定律或反應平衡定律，共列出四條獨立方程式，可以描述溶液澄清瞬間，溶液中銀離子、氯離子、銀氨錯離子與氨四者間的濃度關係；關係式的係數錯誤，則不予計分。(12 分)

(二) 待測溶液中氯化鉀的濃度為多少 M？詳述推導過程。(8 分)

四、乙二胺四乙酸（簡稱 EDTA）是一種四質子酸（簡記為 H_4Y ），也是常用的金屬螯合劑，可在水中與多數金屬離子（簡稱 M^{n+} ）進行錯合反應：



某生以 0.010 M 的 EDTA 滴定 50.00 mL 相同濃度的各種金屬離子時，發現當 $pM \geq 6.0$ 時，指示劑會立即變色。根據所述，回答下列問題，已知所有金屬離子均不涉及其他反應。

(一)證明：在一杯 EDTA 溶液中， HY^{3-} 離子的莫耳分率（簡稱： α_3 ）可表示如下，並詳述推導過程。（10 分）

$$\begin{aligned}\alpha_3 &= \frac{[HY^{3-}]}{[H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}]} \\&= \frac{K_1 K_2 K_3 [H^+]}{[H^+]^4 + K_1 [H^+]^3 + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 K_3 K_4}\end{aligned}$$

(二)若一杯 EDTA 溶液的 pH 值恰等於 6.0，則溶液中 Y^{4-} 離子的莫耳分率（簡稱： α_4 ）為何？估計其數值，並詳述推導過程。（10 分）

(三)該生以 pH 6.0 的酸鹼緩衝溶液配製出 50.00 mL、0.010 M 的某金屬離子溶液。已知該金屬離子的 K_{MY} 值為 5.0×10^{11} （即 $\log K_{MY} = 11.70$ ），試問加入多少毫升 EDTA 時滴定終點恰好出現？估計值準確至小數第一位，並詳述推導過程。（10 分）

(四)承子題(三)，若滴定到達當量點時指示劑恰好變色，則該溶液的 pH 值須大於等於 x （即 $pH \geq x$ ）。估計 x 的數值，準確至小數第一位。（10 分）