

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  $\text{MnSO}_4$ 。已知水溶液中的自由 EDTA 物種，以  $\text{Y}^{4-}$  形式存在的分率， $\alpha_{\text{Y}^{4-}} = 4.2 \times 10^{-3}$ ，而  $\text{Mn}^{2+}$  與  $\text{Y}^{4-}$  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  $\text{pMn}^{2+}$  值：

(A) 20.0 mL (5 分)

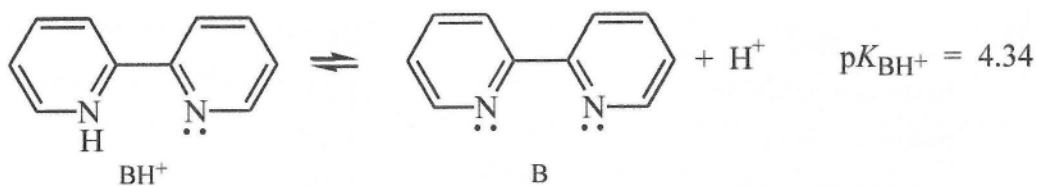
(B) 50.0 mL (5 分)

(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  $\text{pMn}^{2+}$  值。(6 分)

(三)試繪製出滴定曲線( $\text{pMn}^{2+}$  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  $\text{HNO}_3$  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  $\text{BH}^+$  的酸解離  $\text{pK}_a$  (即  $\text{pK}_{\text{BH}^+}$ ) = 4.34。(20 分)



三、有些人對食物防腐劑 sulfite ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) 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  $\text{KIO}_3$  + 6.0 g  $\text{KI}$ ) /100 mL 的 5 mL 溶液。以 1.0 mL 的 6.0 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  酸化，將  $\text{IO}_3^-$  定量地轉化為  $\text{I}_3^-$ 。 $\text{I}_3^-$  與  $\text{SO}_3^{2-}$  反應可生成  $\text{SO}_4^{2-}$  後，會在水溶液中產生過剩的  $\text{I}_3^-$ 。這些過剩的  $\text{I}_3^-$  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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  添加到含  $\text{KIO}_3$  +  $\text{KI}$  時，所發生的化學反應，並解釋為何 6.0 g  $\text{KI}$  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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  嗎？(5 分)

(二)寫出  $\text{I}_3^-$  與 sulfite ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) 間的平衡反應式。(5 分)

(三)試求算酒的 sulfite ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) 濃度。將答案以 mol/L 及 mg  $\text{SO}_3^{2-}$ /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  $\text{SO}_3^{2-}$ /L，其標準偏差為  $\pm 2.2$  mg/L。以分光光度分析法測量 3 次所得的結果為  $273.2 \pm 2.1$  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：

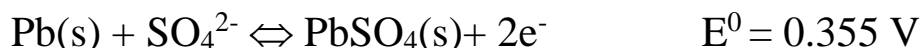
t 值簡表		
	信賴水準 (%)	
自由度	95	99
4	2.776	4.604
5	2.571	4.032
6	2.447	3.707

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  $\text{PbO}_2$  是被壓在陰極 (cathode) 上。電池充滿  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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)， $\text{Pb}$  在陽極 (anode) 被氧化成  $\text{PbSO}_4(\text{s})$ 。在陰極， $\text{PbO}_2$  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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，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  $\text{PbSO}_4$ 。(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  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{H}^+$ ，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  $\text{H}_2\text{O}$  的活性，以水的蒸汽壓下降法測量，在  $25^\circ\text{C}$  下為  $A_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}_2\text{O}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0.66$ 。 $\text{SO}_4^{2-}$  與  $\text{H}^+$  的活性不能分開測量，但其平均活性可被測量。對於一個  $\text{C}_m\text{A}_n$  鹽類，含  $\text{C}^{n+}$  陽離子與  $\text{A}^{m-}$  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  $\gamma_+$  與  $\gamma_-$  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  $25^\circ\text{C}$  下  $\gamma_{\pm} = ((\gamma_{\text{H}^+})^2 (\gamma_{\text{SO}_4^{2-}})^1)^{1/3} = 0.22$  (由含有  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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)