

103年公務人員特種考試司法人員、法務部調查局調查人員、國家安全局國家安全情報人員、海岸巡防人員及移民行政人員考試試題

代號：20750 全一張
(正面)

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，試題作答須詳列解答過程。

(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。

一、進行定量分析時，可藉由離子選擇電極的訊號如電壓 (E ，單位：V) 獲知待測物的濃度 (簡稱 C)，如： $E = A + (RT/ZF) \times \ln C$ ，其中 A 為一常數； Z 為待測物的電荷； $R = 8.317 \text{ J/mol.K}$ ； $T = 298 \text{ K}$ ； $F = 96500$ 庫倫。惟常數 A 常因儀器老舊而出現偏差，致使 C 也會出現偏差 (ΔC)。

(一)若 A 的偏差為 ΔA ，則 C 的偏差值將為何？試以 ΔA 、 C 、 R 、 T 、 Z 與 F 表示之。
(10分)

(二)若 $Z = +2$ ， $\Delta A = +0.001 \text{ V}$ ，估計 $\Delta C/C$ 之比值為何？(5分)

二、圖 1 所示為 $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ 的弱酸 HA 在不同 pH 下所測得的 UV-Vis 吸收光譜，其中在 290 nm 與 350 nm 處的吸收度變化如圖 2 所示。

(一)估計 HA 的解離反應平衡常數值，準確至小數點以下第二位。(5分)

(二)依據物質守恆定律 (Mass balance)，列出一條可歸納溶液中相關物種間濃度關係的方程式。(5分)

(三)依據電荷守恆定律 (Charge balance)，列出一條可歸納溶液中相關物種間濃度關係的方程式。(5分)

(四)當 pH 值恰為 6.0 時，溶液中 $[\text{A}^-]$ 的數值為何 (單位：M)？(5分)

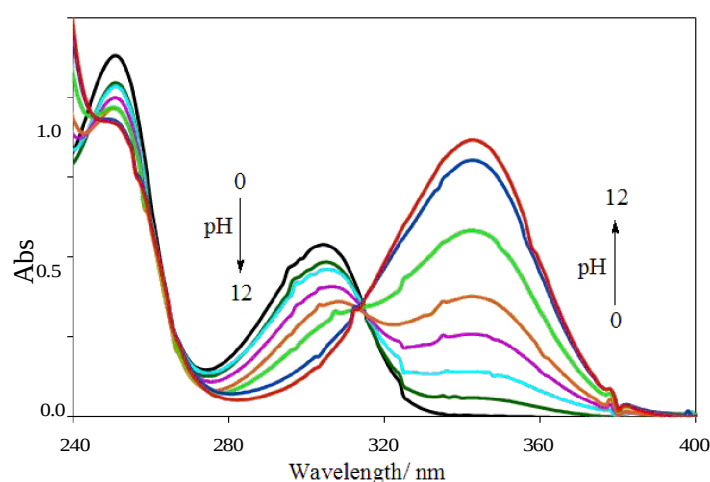


圖 1

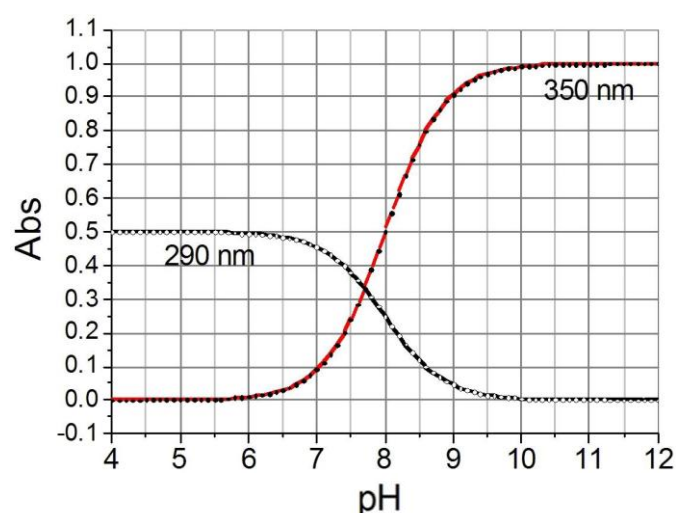


圖 2

(請接背面)

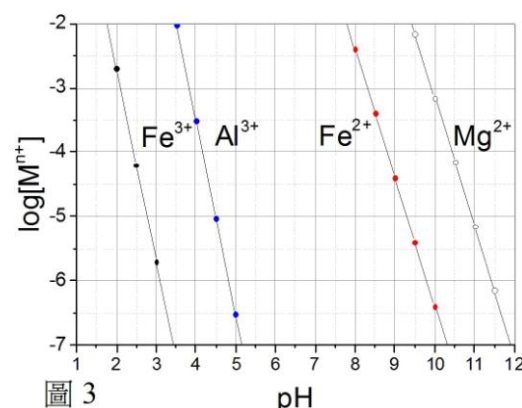
103年公務人員特種考試司法人員、法務部調查局調查人員、國家安全局國家安全情報人員、海岸巡防人員及移民行政人員考試試題

代號：20750 全一張
(背面)

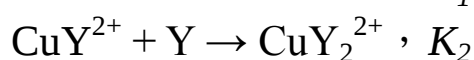
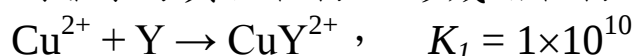
考試別：調查人員
等別：三等考試
類科組：化學鑑識組
科目：分析化學

三、若以沉澱法將金屬離子（簡稱 M^{n+} ）的濃度降低至原濃度的千分之一（含）以下，則可視為達到完全分離目的。已知氫氧根離子可將多種金屬離子沉澱；部分離子在不同 pH 溶液中所允許的平衡濃度如圖 3 所示。

- (一)估計氫氧化鋁在水中的溶度積 (K_{sp})。(10 分)
- (二)某溶液含有 1 mM 的 Fe^{3+} 離子與 1 mM 的 Fe^{2+} 離子，若欲將二者完全分離，如何藉由調整 pH 值達到目的？詳述其數值或範圍。(10 分)
- (三)另一溶液含有 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 與 Al^{3+} 三種離子，濃度均為 $1 \times 10^{-3} M$ 。試問 pH = 9.0 時，三者的濃度各為何（單位：M）？(10 分)

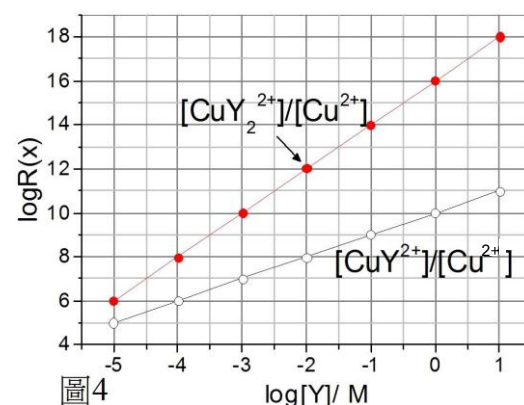


四、銅離子可與化合物 Y 形成錯合物如下所示， K_1 與 K_2 為其反應平衡常數：

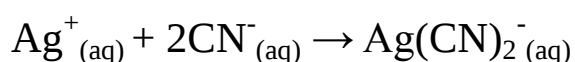


若將各錯合物簡稱為 CuY_x^{2+} ， $x = 1, 2$ ，其濃度與銅離子的濃度比值均是 $[Y]$ 的函數，如圖 4 所示，其中 $R(x) = [CuY_x^{2+}]/[Cu^{2+}]$ 。

- (一)求出 K_2 的數值。(5 分)
- (二)若將 0.001 莫耳 $CuSO_4$ 溶於一升 10.0 M 的 Y 中，溶液中 Cu^{2+} 的平衡濃度將為何（單位：M）？體積變化可忽略不計。(5 分)



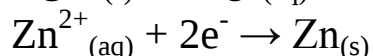
五、已知銀離子可進行下列反應，根據相關資料，回答下列問題：



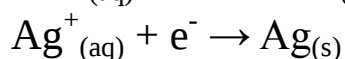
$$K_f = [Ag(CN)_2^-]/\{[Ag^+][CN^-]^2\}$$



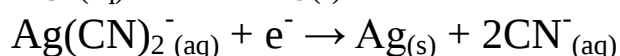
$$K_{sp} = 1 \times 10^{-10}$$



$$E^0 = -0.76 V \text{ vs. NHE}$$



$$E^0 = 0.80 V \text{ vs. NHE}$$



$$E^0 = -0.38 V \text{ vs. NHE}$$

- (一) $Ag(CN)_2^-$ 離子的 K_f 為何？已知 $T = 298 K$ ； $R = 8.317 J/mol.K$ ； $F = 96500 \text{ coul}$ 。(10 分)
- (二)以 0.001 M $AgNO_3$ 滴定 25.00 mL 等濃度的 KCl 時，若以一支銀絲作為電極量測其電壓，則到達滴定終點時其電壓值應為何（單位：V，相對於 NHE）？(5 分)
- (三)若將過量鋅粉置入一升 0.002 M 的 $AgNO_3$ 溶液中時，銀離子會立即被還原。試問溶液中銀離子的平衡濃度為何（單位：M）？體積變化可忽略不計。(10 分)