

考試別：一般警察人員考試
等別：三等考試
類科別：消防警察人員
科目：分析化學(含儀器分析)
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、已知硫氰化銀(AgSCN)在水中會進行下列反應：



(一)若 SCN^- 離子的水解反應可忽略不計，則一杯飽和 AgSCN 溶液中銀離子的平衡濃度(簡稱 $[\text{Ag}^+]$)為多少 M? 詳述計算過程。(5分)

(二)若上列反應的 K_{sp} 存在誤差 ΔK ，則 $[\text{Ag}^+]$ 的誤差值(簡稱 Δc)為何? 以 $[\text{Ag}^+]$ 、 ΔK 與 K_{sp} 表示之，並詳述計算過程，已知若 $z=f(x,y)$ ，則 $(\Delta z)^2 \approx (\partial f/\partial x)^2(\Delta x)^2 + (\partial f/\partial y)^2(\Delta y)^2$ 。(5分)

(三)若 ΔK 的絕對值為 0.4×10^{-12} ，則 Δc 的絕對值為多少 M? 詳述計算過程。(5分)

二、火焰光度法(Flame photometry)是一種原子吸收(AA)光譜法，主要藉由加熱將待測元素原子化，再依據該元素對特定波長電磁波的吸收度，得知其於樣品中的含量。

(一)若以火焰光度法進行原子化，其優、缺點各為何? 說明之。(5分)

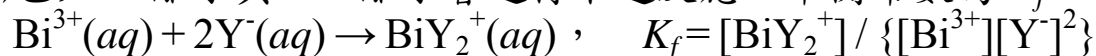
(二)如何改進火焰光度法的缺點? 試舉兩例說明之。(5分)

(三)為提高檢驗砷(As)、硒(Se)或碲(Te)等元素的靈敏度，可於原子化前以 NaBH_4 與鹽酸處理樣品，試述其故。(5分)

三、已知 HY 為一弱酸。若以紫外光-可見光吸收光譜法分析 0.001 M 的 HY，所得結果如圖 1 所示，其中在波長 475 nm 處的吸收度(簡稱 A)會隨溶液的 pH 值增加而增加，如圖 2 所示。

(一)計算 HY 與 Y⁻ 離子對 475 nm 光波的消光係數， ϵ_{HY} 與 ϵ_{Y^-} ，已知 $A = \sum \epsilon_j b c_j$ ，其中 b 代表光徑(1.0 cm)，而 ϵ_j 與 c_j 代表待測溶液中各物質的消光係數與體積莫耳濃度。(10分)

(二)已知 Y⁻ 離子與 Bi^{3+} 離子會進行下述反應，平衡常數為 K_f ：



若於一升 pH 10 的水溶液中加入 0.001 莫耳 HY 與等量的 Bi^{3+} 離子，測得溶液在 475 nm 的吸收度為 1.0，則 K_f 的數值為何? 已知 Bi^{3+} 與 BiY_2^+ 離子在該波長處的吸收度均為零，體積變化亦可忽略不計。(10分)

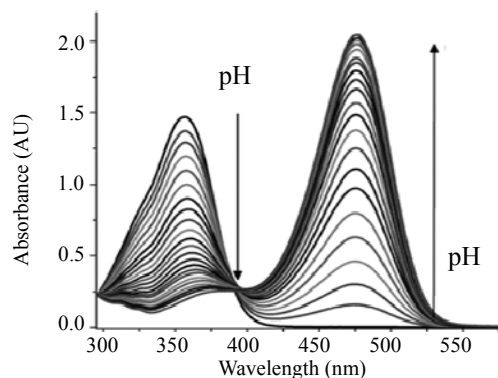


圖 1

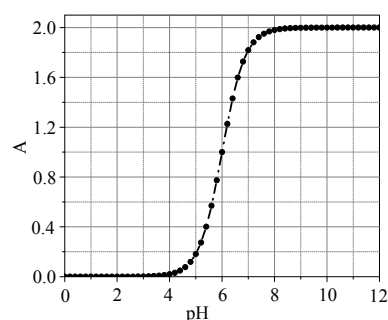


圖 2

(請接背面)

考試別：一般警察人員考試
等別：三等考試
類科別：消防警察人員
科目：分析化學(含儀器分析)

四、圖3為以過錳酸鉀(KMnO₄)滴定 50.00 mL、0.050 M 的 FeSO₄ 溶液時所得的電位滴定曲線，其中溶液的 pH 值為零，指示電極為鉑電極，參考電極為標準氫電極(簡稱 NHE)。根據所數，回答下列各子題，並詳述推導過程。

(一) 滴定液中 KMnO₄ 的濃度為多少 M？準確至小數第三位。(5 分)

(二) 滴定到達終點時，指示電極的電位值為多少伏特？準確至小數第二位。(5 分)

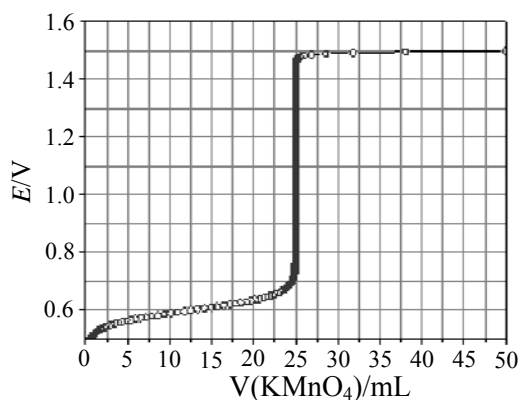


圖 3

五、化合物 X 為一有機物，經兩種光譜法鑑定後，得到結果如圖 4 與 5 所示。根據這些光譜，回答下列各子題。

(一) 圖 4 是以何種分析法所得的光譜？其化學訊息為何？(5 分)

(二) 圖 5 是以何種分析法所得的光譜？其化學訊息為何？(5 分)

(三) 寫出此化合物 X 的名稱與化學結構式，並詳述推測邏輯。(10 分)

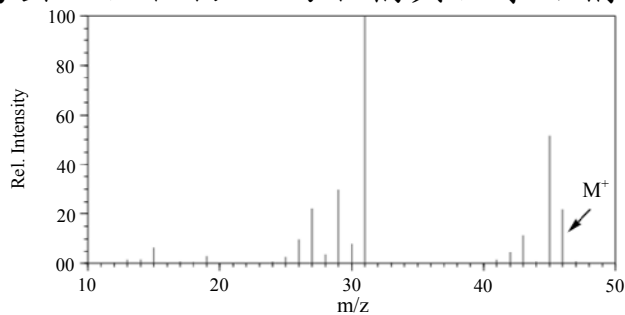


圖 4

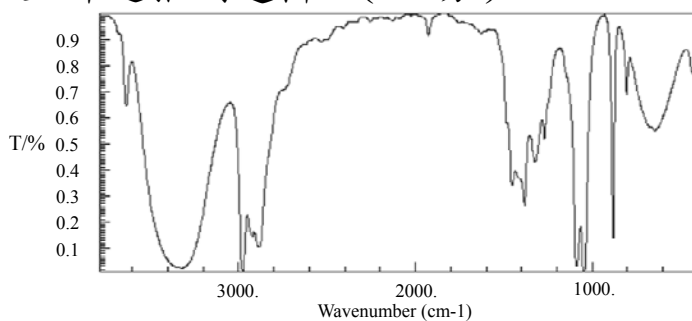


圖 5

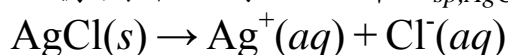
六、以 0.100 M AgNO₃ 滴定 50.00 mL 氯化鈉(NaCl)及碘化鉀(KI)的混合溶液時，溶液中的 pAg 值顯現出如圖 6 所示的變化，其中 pAg 的定義為：pAg = -log[Ag⁺]，pH 值變化可忽略不計。根據所述，回答下列各子題，並詳述推導過程。

(一) 已知鹵化銀在水中的溶解度由高至低的順序為：

AgCl > AgBr > AgI，試問該溶液中氯化鈉的含量為多少莫耳？(5 分)

(二) 碘化鉀的含量為多少莫耳？(5 分)

(三) 依據圖中曲線，估計 $K_{sp,AgCl}$ 的數值。(10 分)



$$K_{sp,AgCl} = [Ag^+][Cl^-]$$

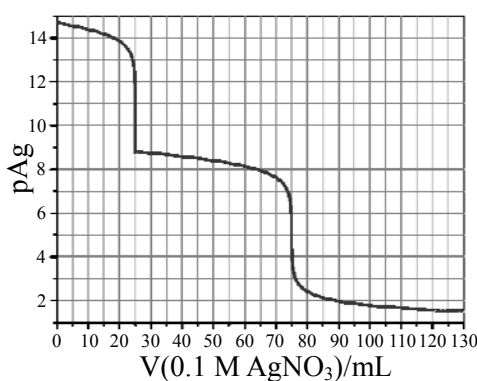


圖 6