

111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111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

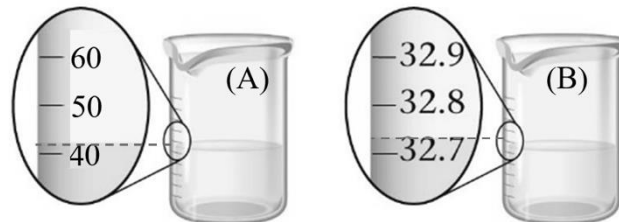
座號：_____

※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。

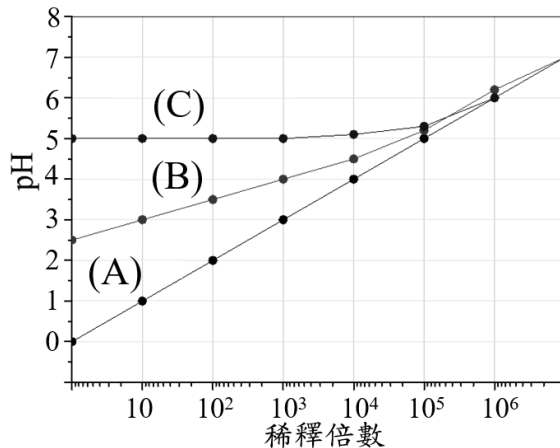
(三)本科目除專門名詞或數理公式外，應使用本國文字作答。

一、現有兩杯蒸餾水，體積如下圖中燒杯(A)與(B)的放大圖所示(單位：mL)。根據所述，回答下列問題：



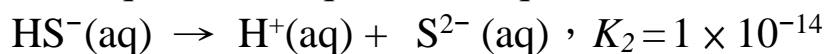
- (一)若蒸餾水的密度為 0.99997 g/mL ，則溶液(A)的重量為多少公克？估計之，其中數值的不準度須與相關容器的精準度一致，否則不予計分。(10分)
- (二)承子題(一)，若從燒杯(A)中吸取出與燒杯(B)中溶液相同體積的蒸餾水，則所剩體積為何？估計之，並詳述推導邏輯，假設操作過程中所產生的誤差可忽略不計。(10分)

二、下圖所示為以純水稀釋三種酸性溶液時，各溶液的 pH 值與其被稀釋前後體積倍數間的變化關係，其中溶液 (A) 含有 1.0 莫耳 HCl、溶液 (B) 含有 1.0 莫耳某一種弱酸 (簡稱 HX)，而溶液 (C) 則是 (B) 中又多加入 0.5 莫耳 KOH，體積均為一公升。根據所述，回答下列問題：



- (一)詳述為何溶液 (A) 被稀釋十倍時，pH 值增加 1.0，而溶液 (B) 在相同條件下，其 pH 值僅增加 0.5，或被稀釋一百倍時，才能增加 1.0？(10 分)
- (二)承子題(一)，為何在相同稀釋條件下，溶液 (C) 的 pH 值幾乎不變？詳述之。(5 分)
- (三)若在溶液 (B) 中加入 1.0 莫耳 KOH 後，再予以稀釋，達原體積的十倍，則最終溶液的 pH 值為何？估計之，並詳述推導過程。(5 分)

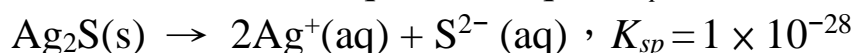
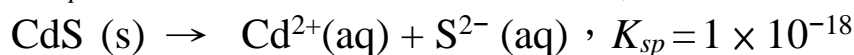
三、已知硫化氫 (H₂S) 可溶於水，飽和溶解度可視為定值，0.1 M，與酸鹼值無關。根據所述與下列解離反應，回答下述問題：



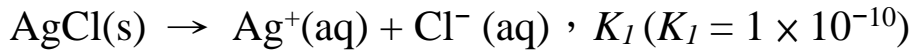
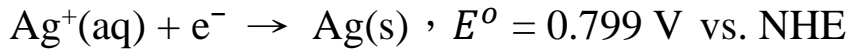
- (一)詳述為何在酸性的飽和硫化氫溶液中，硫離子與氫離子的平衡濃度存在如下關係：(10 分)

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{\frac{1 \times 10^{-22}}{[\text{S}^{2-}]}}$$

- (二)現有一杯酸性水溶液，內含 1.0 M 銀離子與 1.0 M 鎘離子。對其通入過量硫化氫後，兩金屬離子中有一個的濃度會因而降低，低於 (含等於) 0.01 M，但另一個的濃度則沒有改變。估計該溶液的酸鹼值範圍，並詳述推導過程，已知硫化鎘與硫化銀的解離反應及其溶度積常數 (K_{sp}) 如下，體積變化可忽略不計。(10 分)

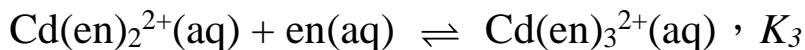
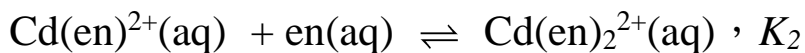
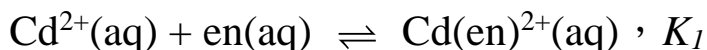


四、有一電池，組成為： $\text{Ag} | \text{AgNO}_3 (0.001 \text{ M}) || \text{AgNO}_3 (0.001 \text{ M}) | \text{Ag}$ 。改變電池內銀離子的濃度時，電池的電壓值（簡稱 E ）會隨之改變，並符合能斯特方程式所預期。已知在 298 K、一大氣壓下，銀離子的標準還原電位為 E^0 ，且銀離子可與氯離子或氨進行反應，相關反應如下， K_1 與 K_2 為其平衡常數。根據所述，回答下列問題：



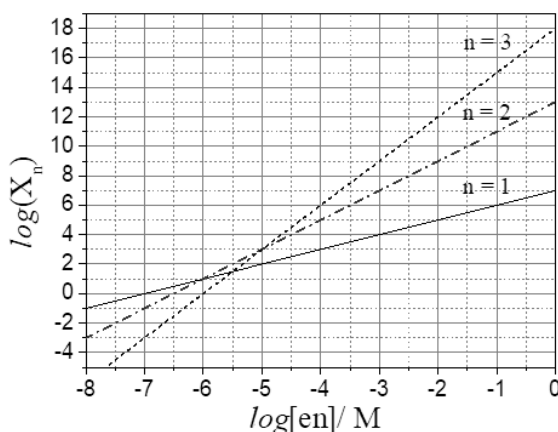
- (一)若在陰極半電池中添加 KCl 至鉀離子的濃度恰為 0.001 M，則此時 E 的數值應為多少伏特？詳述推導過程，否則不予計分，其中溶液體積變化可忽略不計。(10 分)
- (二)若在陰極半電池中改添加氨，至氨的總添加量經換算成濃度後為 10.0 M，則此時 E 數值又為多少伏特？詳述推導過程，其中體積變化與氨的水解反應均可忽略不計。(10 分)

五、某生根據下列各反應式，預測 0.001 莫耳氯化鎘 (CdCl_2) 與不等量的某配位基(簡稱 en)在一公升純水中進行反應後產物與反應物的平衡濃度：



其中 K_1 、 K_2 與 K_3 是各相關反應的平衡常數。他也進一步計算在各反應條件中各個錯離子相對於鎘離子的濃度比值，簡稱為 X_n ($n:1, 2, 3$ ，定義如下)，並與當時該配位基的平衡濃度進行比較，得到如下圖所示的結果，其中 \log 代表以十為底的對數函數。根據所述，回答下列問題：

$$X_1 = \frac{[\text{Cd}(\text{en})^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}]} ; X_2 = \frac{[\text{Cd}(\text{en})_2^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}]} ; X_3 = \frac{[\text{Cd}(\text{en})_3^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}]}$$



- (一)若計算無誤，則 K_3 的數值為何？估計之，並詳述推導過程。(10分)
- (二)承子題(一)，估計 0.001 莫耳氯化鎘與 1.0 莫耳配位基充分反應後溶液中 Cd^{2+} 離子的平衡濃度，並詳述推導過程，假設該配位基的水解反應可忽略不計。(10分)