

2010 年第四十二屆國際化學奧林匹亞競賽 --理論試題與評分標準(1)

臺灣第 19 屆參加化奧賽工作委員會

常數和公式

亞佛加厥數	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	理想氣體方程式	$pV = nRT$
氣體常數	$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	Gibbs 自由能	$G = H - TS$
法拉第常數	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	$\Delta_r G^\circ = -RT \log_e K = -nFE_{cell}^\circ$	
蒲朗克常數	$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$	能士特方程式	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \log_e \frac{c_{ox}}{c_{red}}$
光速	$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$	光子能量	$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu$
攝氏零度	273.15 K	朗伯-比耳定律	$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon cl$

在計算平衡常數時，所有之濃度都是相對於標準濃度 1 mol L^{-1} 。本測驗中所有氣體均視為理想氣體。

267位 (68參賽國)選手理論解題統計：

題目代號	國際 得分比率	國手 ST1 得分比率	國手 ST2 得分比率	國手 ST3 得分比率	國手 ST4 得分比率
T -1	0.747962	1	0.941176	1	0.941176
T -2	0.816479	0.95	0.95	0.95	0.85
T -3	0.723263	1	1	1	1
T -4	0.578652	0.875	1	1	1
T -5	0.610487	0.944444	1	0.944444	0.944444
T -6	0.55229	0.923077	1	1	0.884615
T -7	0.710674	0.875	1	1	1
T -8	0.619101	0.95	1	1	1
T -9	0.618638	1	0.970588	1	0.882353

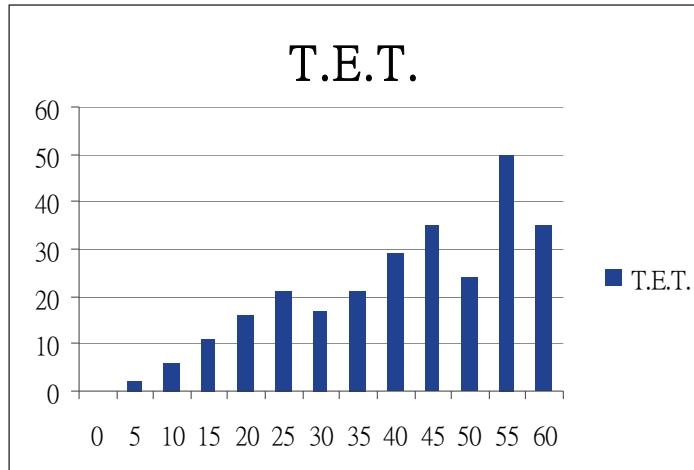


Table .四位國手理論(60%)得分比率國際比較一覽表

問題一

佔總分8%

1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h	1i	Total 1
2	4	2	1	1	1	3	2	1	17

西元1894年，Rayleigh爵士報導了用化學方法製備之氮氣質量與自大氣分離之氮氣質量間的差異，如表1和表2所示。後來得知，此差異係來自大氣分離之氮氣中含有氬氣之故。氣體的質量可用常壓(1.013×10⁵Pa)下，已知體積之玻璃管測量而得。

表1. 玻璃管中之化學氮質量

來自二氧化氮	2.3001 g
來自一氧化氮	2.2990 g
來自紅熱純化之亞硝酸銨	2.2987 g
來自尿素	2.2985 g
來自冷純化之亞硝酸銨	2.2987 g
平均	2.2990 g

表2. 玻璃管中之大氣氮質量

通過熱銅去除氧氣(1892)	2.3103 g
通過熱鐵去除氧氣(1893)	2.3100 g
通過亞鐵水合物去除氧氣(1894)	2.3102 g
平均	2.3102 g

a) 利用化學氮(應為純氮氣)之平均質量，求Rayleigh所用之玻璃管體積V [m³]。假設測量時之溫度為15°C。

解：已知純氮(化學氮)的分子量M = 28.02 g mol⁻¹，且平均值量m = 2.2990 g，便可計算出純氮的莫耳數n。(1分)

$$n = \frac{m}{M} = \frac{2.2990}{28.02} = 8.205 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

再根據理想氣體方程式， $V = \frac{nRT}{p}$ ，

便可求出所用之玻璃管體積 V [m^3]。

$$\begin{aligned} &= \frac{8.205 \cdot 10^{-2} \times 8.314 \times 288.15}{1.013 \cdot 10^5} \\ &= \underline{1.940 \times 10^{-3} \text{ m}^3}。 \quad (1\text{分}) \end{aligned}$$

- b) 估計 Rayleigh 之大氣氦中，氫的莫耳分率 x ；假設大氣氦中只含氫氣和氦氣。使用大氣氦平均質量與化學氦平均質量進行計算。

解：大氣氦質量對化學氦質量的比例方程式如下所示：

$$\frac{28.02(1-x) + 39.95x}{28.02} = \frac{2.3102}{2.2990} \quad (1\text{分})$$

將方程式改寫，可得下列式子：

$$x = \frac{(2.3102 - 2.2990) / 2.2990}{39.95 - 28.02} \times 28.02 \quad (2\text{分})$$

$$= \underline{1.14 \times 10^{-2}} \quad (\text{or } 1.14\%)。 \quad (1\text{分})$$

Ramsay 和 Cleve 於 1895 年，幾乎同時且獨立地在礦石 cleveite 中發現氦氣 (cleveite 是由氧化鈾和鉛、鈦及稀土金屬氧化物以及各種不純 uraninite 所組成的礦石)。由此礦石分離出來的氣體，在 588 nm 附近出現一根獨特的光譜線 (圖 1 中之 D_3)。此譜線出現在眾所皆知之鈉的 D_1 和 D_2 譜線附近；最早是在 1968 年日全蝕時觀測太陽之光譜被測得。

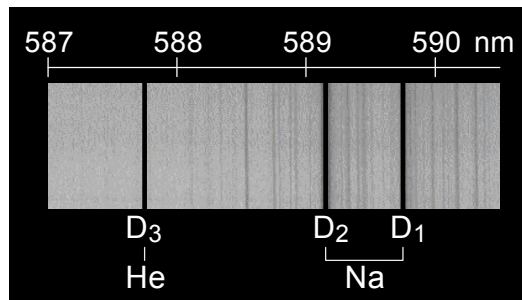


圖 1. 588 nm 附近之譜線

- c) 利用圖 1 中，氦之 D_3 譜線的波長求其光子的能量 E [J]。

解：根據圖一所示， D_3 線的波長近乎 587.7 nm (使用 587.8 或 588 的波長並不扣分)，其對應的光子能量為：

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \times 2.998 \cdot 10^8}{587.7 \cdot 10^{-9}} \quad (1\text{分})$$

$$= \underline{3.380 \times 10^{-19} \text{ J}}。 \quad (1\text{分})$$

圖 2 為氦原子軌域之能階圖。圖中箭號代表根據光譜原理所得之”允許”躍遷。

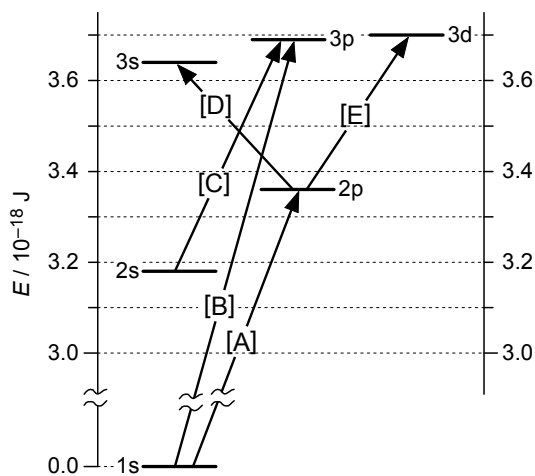


圖 2. 氦原子之電子佔據 1s 軌域時之原子軌域能階圖

- d) 指出圖2(A)至(E)之躍遷中，何者符合氦之D₃譜線的躍遷。在答案紙勾選一項。

解：[A] [B] [C] [D] [E]
(1分)

- e) 下列(A)至(D)之選項中，那一個方程式可以解釋 cleveite 礦石中產生氦氣的原因？在答案紙勾選一項。

- [A] $^{238}\text{U} \rightarrow ^{234}\text{Th} + \alpha$
 [B] $\text{UHe}_2 \rightarrow \text{U} + 2\text{He}$
 [C] $^{240}\text{U} \rightarrow ^{240}\text{Np} + \beta^-$
 [D] $^{235}\text{U} + \text{n} \rightarrow ^{95}\text{Y} + ^{139}\text{I} + 2\text{n}$

解：[A] $^{238}\text{U} \rightarrow ^{234}\text{Th} + \alpha$ (1分)

考慮到 α 粒子為氦原子核，[A]式子的 α 衰變就是此種石頭中氦原子的來源。沒有氦的複合物像[B]式子中的UHe₂一樣可以在一般環境溫度下穩定存在。[C]是鈾系列中²⁴⁰U的放射性衰變。[D]是²³⁵U的核分裂反應，發生在合反應爐中。所以正解為[A]。

- f) 下列(A)至(D)之選項中，那一個方程式可以解釋礦石中產生氦氣的原因？在答案紙勾選一項。

- [A] $\text{ArF}_2 \rightarrow \text{Ar} + \text{F}_2$
 [B] $\text{ArXe} \rightarrow \text{Ar} + \text{Xe}$
 [C] $^{40}\text{K} \rightarrow ^{40}\text{Ar} + \varepsilon/\beta^+$ (電子捕獲/
 放出正子)
 [D] $^{126}\text{I} \rightarrow ^{126}\text{Ar} + \beta^-$

解：[C] $^{40}\text{K} \rightarrow ^{40}\text{Ar} + \varepsilon/\beta^+$ (1分)

[C]是眾所皆知的放射性核衰變反應，其半衰期為地球年齡的級數。沒有穩定的氦複合物，例如ArF₂或ArXe可以存在。[D]的產物應為¹²⁶Xe + β⁻。所以正解為[C]。

氫和氦為單原子之最強證據之一是根據其定壓和定容之熱容(heat capacity)比值， $\gamma = C_p / C_v$ ，單原子氣體之 γ 值為 5/3 (1.67 ± 0.01)。此比值可由測量聲速 v_s ，並根據下式而得。式中 f 和 λ 分別為頻率和波長，而 R ， T ， M 分別為莫耳氣體常數，絕對溫度和莫耳質量。

$$v_s = f\lambda = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$$

對某未知氣體樣品而言，在頻率 $f = 3520$ Hz (Hz = s⁻¹)，溫度 15.0 °C 及常壓(1.013 × 10⁵ Pa)時，測得聲波之波長為 $\lambda = 0.116$ m。在此條件下，氣體之密度 ρ 為 0.850 ± 0.005 kg m⁻³。

- g) 求此氣體之莫耳質量 M [kg mol⁻¹]。

解：密度(ρ)的公式，可由下式推導：

$$\rho = \frac{nM}{V} \quad (1 \text{ 分})$$

與理想氣體方程式結合，我們可以得到下式：

$$M = \frac{\rho RT}{p} \quad (1 \text{ 分})$$

$$= \underline{2.01 \times 10^{-2}} \text{ kg mol}^{-1}. \quad (1 \text{ 分})$$

$$(20.1 \text{ g mol}^{-1}) \quad (1 \text{ 分})$$

h) 求此氣體樣品之熱容比值 γ 。

解：經由聲速的方程式，

$$f\lambda = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}, \text{ 可以推導出下列式子：}$$

$$\gamma = \frac{M}{RT} (f\lambda)^2 = \frac{2.01 \cdot 10^{-2}}{8.314 \times 288.15} (3520 \times 0.116)^2$$

(1分)

$$= 1.40 \quad (1分)$$

(或者使用 $\frac{M}{RT} = \frac{\rho}{p}$,

$$\gamma = \frac{\rho}{p} (f\lambda)^2 = \frac{0.850}{1.013 \cdot 10^5} (3520 \times 0.116)^2$$

$$= 1.40)$$

i) 選項(A)至(D)之中，何者為此氣體？

在答案紙勾選一項。

[A] HCl

[B] HF

[C] Ne

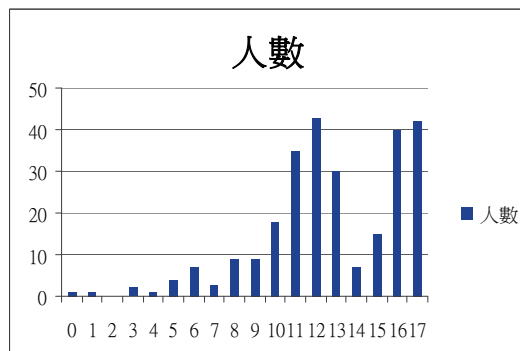
[D] Ar

解：■ [B] HF (1分)

從分子量 M 來看，這個氣體可能是 HF 或 Ne。再從 $\gamma = 1.4 (\neq 5/3 \approx 1.67)$ ，可以知道此氣體並非單原子 (*i.e.*, HCl or HF)，所以這個氣體為 [B] HF。

(備註：從莫爾質量是無法區別 HF ($M = 20.01$) 和 Ne ($M = 20.18$)，因為考慮其變異數值 $r(\pm 0.005/0.850 = \pm 0.6\%)$ ，其差距僅在 20.10 ± 0.12 之間。然而，精確的 $\gamma = 1.40$ 是足夠排除單原子氣體的可能性 ($\gamma = 5/3 \approx 1.67$)。)

267位選手解題統計：



問題二

佔總分6%

2a	2b	2c	2d	2e	Task 2
4	4	4	3	5	20

鹼金屬鹵化物則是典型的離子化合物。

鹼金屬鹵化物之結晶結構

在離子化合物之結晶中，一般可看成是由陰離子用最密堆積的方式堆積，陽離子再填入其中的空隙中。離子結晶如氯化鈉之結構是非常穩定的，其中陽離子和周圍的陰離子剛好接觸。

a) 在氯化鈉之晶體中， Na^+ 和 Cl^- 都是以面心立方最密堆積的方式堆積，寫出在單位晶中，有幾個 Na^+ 和 Cl^- 離子存在，以及 Na^+ 和 Cl^- 在晶體中的配位數。

解：Number of ions $\text{Na}^+ : 4 \quad \text{Cl}^- : 4$
 Coordination number $\text{Na}^+ : 6 \quad \text{Cl}^- : 6$
 (附註： Na^+ 與 Cl^- 離子數皆對才給兩分；每一個 Na^+ 與 Cl^- 的配位數對給一分，共四分)

b) 在氯化鈉晶體中， Na^+ 和 Cl^- 的離子半徑分別為0.102 nm及0.181 nm，計算氯化鈉晶體的密度(以 kg m^{-3} 為單位)。

解：晶格長 $l = 0.102 \times 2 + 0.181 \times 2 = 0.566 \text{ nm}$
(1分)

密度 ρ ：

$$\rho = \frac{(22.99 + 35.45) \times 4}{(0.566 \times 10^{-9})^3 \times 6.022 \times 10^{23}}$$

$$= 2.1408 \times 10^6 \text{ g m}^{-3} = 2.14 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$$

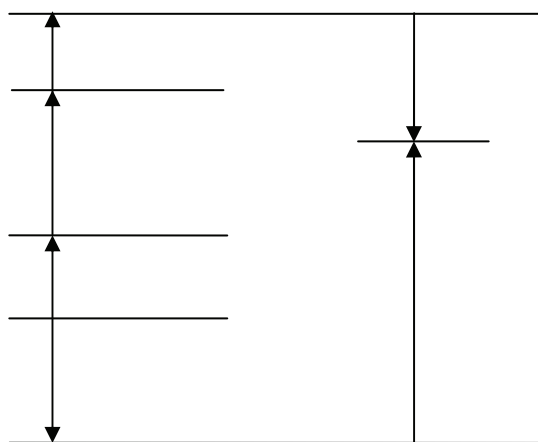
NaCl 晶體的密度(kg m^{-3}): $2.14 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$

(附註：密度公式1分；最後答案1分)

Born-Haber 循環和晶格能

無機鹽類如氯化鈉，從氣態離子形成固體時，放出的熱非常大，因此可忽略亂度減小的影響。所以形成晶體時之能量可由Born-Haber循環中各反應熱來計算。

c) 下圖為氯化鈉的Born-Haber循環。其中(g)和(s)分別表示氣態及固態。寫出步驟A和F。



解：A： $\text{Na(s)} + 1/2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NaCl(s)}$ (2分)

F： $\text{NaCl(s)} \rightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g})$ (2分)

d) 使用下列數據，其編號相對應於上面Born-Haber循環圖，計算氯化鈉的晶格能(以 kJ mol^{-1} 為單位)。

A	B	C	D	E
生成熱 NaCl(s)	昇華熱 Na (s)	游離能 Na (g)	分解熱 Cl ₂ (g)	電子親和力 Cl (g)
-411 kJ mol ⁻¹	109 kJ mol ⁻¹	496 kJ mol ⁻¹	242 kJ mol ⁻¹	-349 kJ mol ⁻¹

解：焓守恒情況：

$$-A + B + C + D/2 = F - E \quad (1\text{分})$$

根據上述方程式：

$$-(-411) + 109 + 496 + (242/2) = F + 349,$$

$$F = 788 \quad (1\text{分})$$

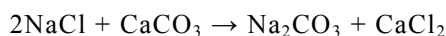
NaCl 晶格生成焓為 $-F$ ，

$$\text{因此為 } -788 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (1\text{分})$$

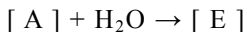
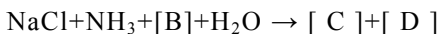
利用氨-蘇打製程合成碳酸鈉(又稱Solvay 製程)

碳酸鈉(乾燥蘇打粉)是許多工業使用的原料；如製造玻璃、製藥、以及鹼性清潔劑等等。

e) 氨-蘇打製程之全反應如下：



在此製程中氯化鈉並非直接和碳酸鈣反應，而是由下列五個反應步驟總和而得，其中包含和氨的反應：



其中 Δ 代表加熱。

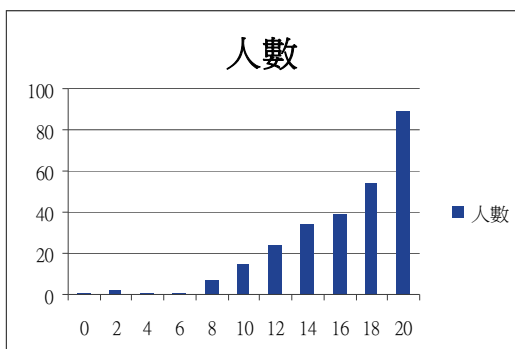
寫出上述反應中[A]-[E]化合物之化學式到答案卷的空格中。

解：

A:	CaO
B:	CO ₂
C:	NaHCO ₃
D:	NH ₄ Cl
E:	Ca(OH) ₂

(附註：每一個正確化學式可得1分)

267位選手解題統計：



問題三

佔總分7%

3a	3b	3c	3d	Task 3
2	3	1	3	9

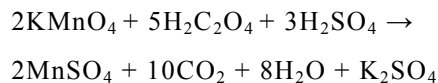
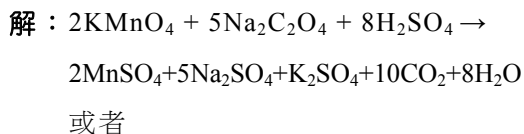
化學需氧量(COD)代表樣品溶液中可被氧化物質，例如有機化合物，之含量。其值可作為海洋、湖泊和沼澤水質好壞的

指標。例如，自來水之COD值需保持在 1 mg L^{-1} 以下。COD (mg L^{-1})代表1 L樣品溶液用強氧化劑處理時，與強氧化劑獲得相同電子數之氧的質量。代表性之操作例子陳述如下：

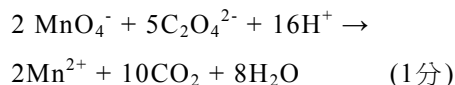
分析操作

將1.00-L樣品溶液用足量硫酸予以酸化，且加入硝酸銀溶液以去除氯離子。在此樣品溶液中添加 $1.00 \times 10^{-1} \text{ L}$ 之 $5.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 過錳酸鉀(potassium permanganate)溶液。將此混合液加熱30分鐘。然後，加入 $1.00 \times 10^{-1} \text{ L}$ 之 $1.25 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ 草酸鈉(disodium oxalate, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 或 NaOOC-COONa)標準溶液；將此混合溶液攪拌均勻。未反應之草酸離子用 $5.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 過錳酸鉀溶液滴定，需使用 $3.00 \times 10^{-2} \text{ L}$ 的溶液。

a) 寫出過錳酸鉀和草酸鈉之化學反應式。

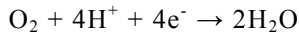
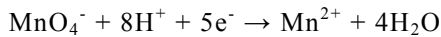


或者



b) 計算與 $1.00 \times 10^{-3} \text{ L}$ 之 $5.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 過錳酸鉀溶液氧化相同莫耳數的可氧化物質之氧氣質量(mg)。

解：過錳酸鉀與氧的反應方程式如下所示：



因此，1 mol 的過錳酸鉀會與 1.25 mol 的氧氣反應：

$$\frac{5 \times 5.00 \times 10^{-3} (\text{mol L}^{-1}) \times 10^{-3} (\text{L})}{= 4 \times X/32 (\text{mol})} \quad (2\text{分})$$

其中 X 為氧的克數。

$$\text{最後，} X = 2.00 \times 10^{-4} \text{ g} \quad (1\text{分})$$

c) 從下面之選項，選出去除氯離子的最適當理由

[A] 有些氯離子會和過錳酸鉀反應，造成 COD 值的誤差。

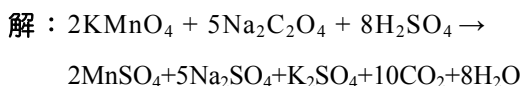
[B] 有些氯離子會和草酸鈉反應，造成 COD 值的誤差。

[C] 有些氯離子會和樣品溶液之有機物反應，造成 COD 值的誤差。

[D] 滴定過程中會產生顏色，造成 COD 值的誤差。

解：[A] 有些氯離子會和過錳酸鉀反應，造成 COD 值的誤差。

d) 計算上述分析操作中，樣品溶液的 COD (mg L⁻¹)。



e) 寫出過錳酸鉀和草酸鈉之化學反應式。

解：被用來氧化與還原的電子數目是相同

的，因此

$$\frac{5 \times 5.00 \times 10^{-3} (\text{mol L}^{-1}) \times (100 + A) / 10^3 (\text{L})}{= 2 \times 1.25 \times 10^{-2} (\text{mol L}^{-1}) \times 100 / 10^3 (\text{L}) + X} \quad (2\text{分})$$

A (mL) 是最後被用來當作滴定液的過錳酸鉀的量，X (mol) 是可氧化物質的電子量。經由上述方程式我們可以得到：X = 2.50 × 10⁻⁵ A。

當 A = 30.0 mL，則 X = 7.50 × 10⁻⁴ (mol)。因此 COD = (32/4)(gmol⁻¹) × 7.50 × 10⁻⁴ (mol) × 10³ (mg/g) × 1/1 (L⁻¹) = 6.00 mg L⁻¹ (1分)，(總共 3分)

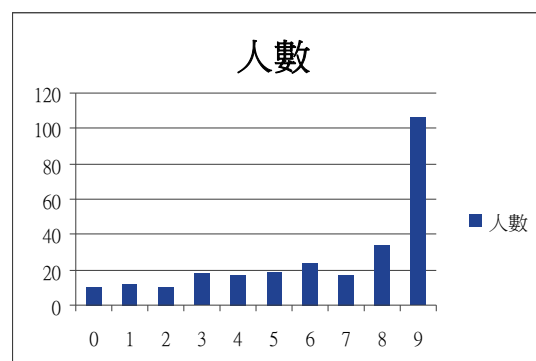
或者

對氧化物質而言，過錳酸鉀的消耗量，B (mL)，為

$$\frac{5 \times 5.00 \times 10^{-3} \times (100 + A - B) / 10^3}{= 2 \times 1.25 \times 10^{-2} \times 100 / 10^3} \quad (2\text{分})$$

當 A = 30.0 mL，得到 B = 30.0 mL。將此解答帶入第二題的方程式中，COD = 2.00 × 10⁻¹ (mg/mL) × 30.0 (mL) × 1/1 (L⁻¹) = 6.00 mg L⁻¹。(1分)

267位選手解題統計：

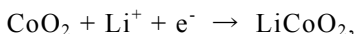


問題四

佔總分6%

4a	4b	4c	4d	Task 4
2	3	2	1	8

可充電之鋰離子電池是由日本開發成功。此電池之標準電位為3.70 V。假設陰極之半反應為



陽極之半反應為



- a) 寫出此電池之全反應，並計算其標準Gibbs自由能[kJ mol⁻¹]。

解：完整反應方程式：



標準Gibbs反應自由能：

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= -nFE^0 \\ &= -1 \times 96485 \text{ C mol}^{-1} \times 3.70 \text{ V} \\ &= \underline{-357 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned} \quad (2\text{分})$$

- b) 此電池是由LiCoO₂和石墨(C)為電極材料組裝而成。若最初使用10.00克LiCoO₂及10.00克石墨(C)為材料，求電池完全充電及完全放電時的陽極質量。

解：完全充電：

$$\text{LiCoO}_2 \text{ 為 } 10.00/97.87 = 0.1022 \text{ mol}。$$

$$\text{C 為 } 10.00/12.01 = 0.8326 \text{ mol}。$$

所以在完全充電的狀態下，陽極的質量為：

$$\begin{aligned} 10.00 + 0.1022 \times 6.94 &= 10.709 \text{ g} \\ &= \underline{10.71 \text{ g}}. \end{aligned} \quad (2\text{分})$$

完全放電：

$$\text{陽極重量為：} \underline{10.00 \text{ g}} \quad (1\text{分})$$

- c) 求單位質量鋰離子電池可產生的最大能量(kJ kg⁻¹)。假設使用適當比例的陽極和陰極材料，且電極材料之質量和佔整個電池質量的50%。作為參考之比較：汽車所用之鉛蓄電池之能量密度為200 kJ · g⁻¹。

解：1 mol 的LiCoO₂ 質量為：97.87 g

$$6 \text{ mol 的C 質量為：} 72.06 \text{ g}$$

$$\begin{aligned} \text{電極總質量為 } (97.87 + 72.06) \text{ g} &= \\ 169.93 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\text{電池總質量為 } 169.93 / 0.500 \text{ g} = 340 \text{ g}$$

$$\text{最大能量輸出 } 357 \text{ kJ}$$

$$\text{電池每單位質量最大輸出能量為 } \underline{1050 \text{ kJ kg}^{-1}} \quad (2\text{分})$$

- d) 由於水溶液不能作為鋰離子電池之電解質，因此必須使用有機溶液。若用水當電解質，寫出產生之氣體的化學式。

解：H₂ 或者 H₂ 與 O₂ (1分)

267位選手解題統計：

