

1999 年第 31 屆 IChO 競賽(II)：

試題參考題解與評分標準

—邁向 2005 年第 37 屆國際化學奧林匹亞—

方泰山★ 汪炳鈞★★ 劉如熹★★★ 何寶珠# 陳彥潔##

*國立臺灣師範大學化學系 ★★國立清華大學化學系

★★★國立臺灣大學化學系 #國立基隆女子中學

##教育部中教司

試題與評析詳見本刊第 228 期第 49 頁

問題 1

23 分

A 部分 (PART A)

1-1. 由計算決定化合物 Q 之分子式，並寫下其燃燒之平衡方程式，同時表示出各物質之正確狀態。

計算

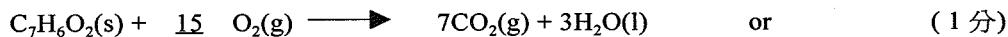
$$\text{Mole C : H : O} = (1.5144)(12.0/44.0) : (0.2656)(2.0/18.0) : (0.1575)$$

$$12.0 \quad \quad \quad 1.0 \quad \quad \quad 16.0$$

$$= 0.0344 : 0.0295 : 0.00984 = 7 : 6 : 2$$

實驗式式量 $C_7H_6O_2 \xrightarrow{=} 122$

$C_7H_6O_2$ 的式量與分子量相等，故實驗式即為分子式 (2 分)



2



Q 的分子式正確得 2 分，方程式及狀態都正確得 1 分，共 3 分。

1-2. 計算卡計之熱容量(heat capacity of the calorimeter) (不包含水)。

Mole Q = $\frac{0.6000}{122.0} = 4.919 \times 10^{-3}$	(0.5 分)
$q_v = n\Delta U^0 = \frac{0.6000 \times (-3079)}{122.0} = -15.14 \text{ kJ}$	(2 分)
總熱容量 = $-q_v = \frac{15.14}{2.250} = 6.730 \text{ kJ K}^{-1}$	(1.5 分)
$\Delta T = \frac{2.250}{6730 \text{ J K}^{-1}}$	
水的熱容量 = $710.0 \times 4.184 = 2971 \text{ J K}^{-1}$	(1 分)
卡計之熱容量 = $6730 - 2971 = 3759 \text{ J K}^{-1}$	(1 分)

共 6 分

卡計之熱容量為 3759 J K^{-1}

1-3. 計算化合物 Q 之標準生成焓(the standard enthalpy of formation) ΔH_f° 。

$\Delta n_g = \frac{7-15}{2} = -0.5 \text{ mol}$	(0.5 分)
$\Delta H^0 = \Delta U^0 + RT \Delta n_g$	(0.5 分)
$= -3079 + (8.314 \times 10^{-3})(298)(-0.5)$	(1 分)
$= -3079 - 1$	
$= -3080$	(0.5 分)
$\Delta H^0 = (7\Delta H^0_f, \text{CO}_2(g) + 3\Delta H^0_f, \text{H}_2\text{O}(l)) - (\Delta H^0_f, \text{Q})$	(1 分)
$\Delta H^0_f \text{ of Q} = 7(-393.51) + 3(-285.83) - (-3080)$	(1 分)
$= -532 \text{ kJ mol}^{-1}$	(0.5 分)

共 5 分

Q 之 ΔH_f° 為 -532 kJ mol^{-1}

B 部分 (PART B)

1-4. 由計算結果推導化合物 Q 於苯中主要為單體(monomer)，還是二聚體(dimer)？

(假定 Q 於水中是單體)

$C_B (\text{mol L}^{-1})$	0.0118	0.0478	0.0981	0.156
$C_w (\text{mol L}^{-1})$	0.00281	0.00566	0.00812	0.0102
either C_B/C_w	4.20	8.44	12.1	15.3
or C_B/C_w^2	1.49×10^3	1.49×10^3	1.49×10^3	1.50×10^3
(or $\sqrt{C_B/C_w}$)	38.6	38.6	38.6	38.7

由上述可知 C_B/C_w 值變動很大，但 C_B/C_w^2 或 $\sqrt{C_B/C_w}$ 值幾為恆定，顯示在苯中 Q 為雙分子。

Q 於苯中是 單體(monomer) √ 二聚體(dimer.) (1 分)

共 3 分

1-5. 計算含 0.244 g 之 Q 化合物於 5.85 g 之苯中形成溶液時，其凝固點(T_f)在一大氣壓下為何？

計算

若 Q 在苯中完全為二聚體，則顯然其分子量應該是 244。

$$\text{莫耳分率 } Q_2 = \frac{0.244/244}{(0.244 + 5.85)} = 1.32 \times 10^{-2} \quad (0.01316) \quad (3 \text{ 分})$$

$$\Delta T_f = (8.314)(278.55)^2 \cdot 1.32 \times 10^{-2} = 0.861 \quad (2 \text{ 分})$$

$$T_f = 5.40 - 0.861 = 4.54 \text{ }^\circ\text{C} \quad (1 \text{ 分})$$

溶液之 T_f 為

$$4.54$$

$^\circ\text{C}$

溫度錯誤扣 1 分，熔化熱錯誤亦扣 1 分，總共 6 分。

問題 2

20 分

A 部分 (PART A)

2-1. 加入 1.00 mL 之 HCl 後，混合水溶液中那一種離子最先反應？那一種離子成為產物？

最先反應的離子是

$$\text{A}^{2-}$$

0.5 分

成為產物的離子是

$$\text{HA}^-$$

0.5 分

2.2 (2-1) 中的產物之產量是多少 mmol？

產物之產量(mmol) =

$$1.00 \times 0.300 = 0.300$$

0.5 分

2-3. 寫出 (2-1) 中之產物與溶劑反應的主要平衡方程式。



1 分

2-4. Na_2A 與 NaHA 原有存在之量為多少 mmol?

計算

在 pH 8.34，此等於 $(\text{p}K_{\text{a}1} + \text{p}K_{\text{a}2})/2$ 之下，所有 A^{2-} 皆以 HA^- 狀態存在

因此 A^{2-} 在溶液中之初毫莫耳數 = 0.300×10.00

$$= 3.00 \text{ mmol}$$

在 pH 10.33 的緩衝狀態下， $[\text{A}^{2-}]$ 與 $[\text{HA}^-]$ 之比值為 1。

因此 $[\text{HA}^-]_{\text{initial}} + [\text{HA}^-]_{\text{formed}} = [\text{A}^{2-}]_{\text{initial}} - [\text{HA}^-]_{\text{formed}}$

HA^- 之初毫莫耳數 = $3.00 - 0.300 - 0.300 \text{ mmol} = 2.40 \text{ mmol}$

Na_2A 之初毫莫耳數 =

3.00

2.0 分

NaHA 之初毫莫耳數 =

2.40

2.5 分

2-5. 計算反應至第二當量點(second equivalence point) 需 HCl 的總體積為多少？

計算

需要的 HCl 之初毫莫耳數 = $[(2 \times 3.00) + 2.40]/0.300$

$$= 28.00 \text{ mL}$$

需 HCl 的總體積 = 28.00 mL

1.5 分

B 部分 PART B

2-6. 計算溶液 III 於 400 nm 之吸收度。

計算

溶液 III 是含 10^{-5} M 指示劑及 1.0 M CH_3COOH 的溶液，為得到此溶液的吸收度，必須先計算溶液之 $[\text{H}^+]$ 濃度，再計算指示劑基本形式的濃度。

$$\begin{aligned}\text{溶液 III 中的 } [\text{H}^+] &= \sqrt{K_{\text{a}} \cdot C} \\ &= \sqrt{1.75 \times 10^{-5} \times 1.0} \\ &= 4.18 \times 10^{-3} \quad (1.0 \text{ 分})\end{aligned}$$

K_{In}



$$K_{In} = \frac{[H^+][In^-]}{[HIn]} \quad (0.5 \text{ 分})$$

$$\begin{aligned}\frac{[In^-]}{[HIn]} &= \frac{K_{In}}{[H^+]} \\ &= \frac{10^{-3.38}}{10^{-2.38}} \\ &= 0.100\end{aligned}$$

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = 0.100 \quad (1.0 \text{ 分})$$

然而 $[HIn] + [In^-] = 10^{-5}$

$$10[In^-] + [In^-] = 10^{-5}$$

$$[In^-] = 0.091 \times 10^{-5} \quad (1.5 \text{ 分})$$

$$\begin{aligned}\therefore \text{溶液 III 的吸收度} &= \frac{0.091 \times 10^{-5}}{1.00 \times 10^{-5}} \times 0.300 \\ &= 0.027\end{aligned}$$

(1.0 分)

單位不正確扣 0.5 分

溶液 III 於 400 nm 之吸收度 =

0.027

5 分

- 2-7. 將溶液 II 與溶液 III 以 1:1 之體積比混合後，除了 H_2O , H^+ 及 OH^- 外，寫出於混合溶液中全部可能存在之化學物種。

CH_3COOH , CH_3COO^- , Na^+ , HIn , In^-

1.5 分

- 2-8. (2-7)中的混合溶液於 400 nm 的吸收度(absorbance)為何？

計算

當溶液 II 和 III 以 1:1 的體積比混合時，可計算 $0.05M CH_3COO^- / 0.45M CH_3COOH$ 的緩衝液之 $[H^+]$ 。

$$\begin{aligned}
 \text{混合液之} [\text{H}^+] &= K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \\
 &= 1.75 \times 10^{-5} \times \frac{0.45}{0.05} \\
 &= 15.75 \times 10^{-5} \quad (1.0 \text{ 分})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{因此 } \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} &= \frac{K_{\text{In}}}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-3.38}}{15.75 \times 10^{-5}} \\
 \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} &= 2.65 \quad (1.0 \text{ 分})
 \end{aligned}$$

$$\text{然而 } [\text{HIn}] + [\text{In}^-] = 10^{-5}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{[\text{In}^-]}{2.65} + [\text{In}^-] &= 10^{-5} \\
 [\text{In}^-] &= 0.726 \times 10^{-5} \quad (1.5 \text{ 分}) \\
 \therefore \text{溶液的吸收度} &= \frac{0.726 \times 10^{-5}}{1.0 \times 10^{-5}} \times 0.300 \\
 &= 0.218 \quad (0.5 \text{ 分})
 \end{aligned}$$

單位不正確扣 0.5 分。

混合溶液於 400 nm 的吸收度(absorbance) =

0.218

4 分

2-9. (2-7)中的混合溶液於 400 nm 的穿透度(transmittance)為何？

計算

$$\begin{aligned}
 \text{溶液之透光度} &= \text{antilog} (-\text{吸收度}) \\
 &= 0.605
 \end{aligned}$$

混合溶液的穿透度 = 0.605 or 60.5%

1 分

問題 3

20 分

3-1. 此系列中有多少貝他衰變(β^- decays)？將其計算過程寫出。計算

$$A = 232 - 208 = 24;$$

產生 $24/4 = 6$ 個 α 粒子

(1 分)

故核電荷減少 $2 \times 6 = 12$ 單位，但實際上核電荷只減少 $90 - 82 = 8$ 單位，所以應該有 $12 - 8 = 4\beta^-$ 個產生。

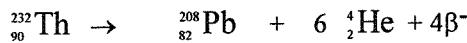
(1 分)

2 分

貝他衰變(β^- decays)數目 =

4

3-2. 完成此衰變鏈有多少能量被釋放出來（以 MeV 為單位）？

計算

設釋放的能量為 Q(4 個電子的質量包含在產生的子核中)

(2 分)

$$Q = [m(^{232}\text{Th}) - m(^{208}\text{Pb}) - 6m(^4\text{He})]c^2$$

$$= [232.03805 \text{ u} - 207.97664 \text{ u} - 6 \times 4.00260 \text{ u}] \times 931.5 \text{ MeV u}^{-1}$$

$$= (0.04581 \text{ u})(931.5 \text{ MeV u}^{-1}) = 42.67 \text{ MeV}$$

(2 分)

4 分

能量被釋放 =

42.67

Mev

3-3. 以瓦(watts)為單位計算 1.00 kg 的 ^{232}Th (半生期 $t_{1/2} = 1.40 \times 10^{10}$ 年) 之能量生成速率。

$$(1 \text{ W} = \text{ Js}^{-1})$$

計算

$$\begin{aligned} 1.00 \text{ kg} \text{ 含有: } & (1000 \text{ g} \times 6.02 \times 10^{23} \text{ atom mol}^{-1}) / 232 \text{ g mol}^{-1} \\ & = 2.60 \times 10^{24} \text{ 原子} \end{aligned}$$

(1 分)

 ^{232}Th 的衰變常數

$$\begin{aligned} \lambda &= 0.693 / [(1.40 \times 10^{10} \text{ y})(3.1540 \times 10^7 \text{ s}^{-1})] \\ &= 1.57 \times 10^{-18} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

(1 分)

$$\begin{aligned} \text{活性 A} &= N\lambda = (2.60 \times 10^{24})(1.57 \times 10^{-18}) \\ &= 4.08 \times 10^6 \text{ dps (disintegrations s}^{-1}) \end{aligned}$$

因每次衰變釋放能量 42.67 MeV

(1 分)

故產生能量的速率(功率)

$$4.08 \times 10^6 \text{ dis s}^{-1} \times 42.67 \text{ MeV dis}^{-1} \times 1.602 \times 10^{-13} \text{ J MeV}^{-1}$$

$$= 2.79 \times 10^{-5} \text{ J s}^{-1} = 2.79 \times 10^{-5} \text{ W}$$

(2 分)

5 分

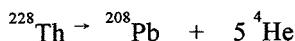
能量生成速率 =

$$2.79 \times 10^{-5}$$

W

- 3-4. ^{228}Th 為鈻系列之一員，當 1.00g 之 ^{228}Th (半生期 $t_{1/2} = 1.91$ 年) 存於容器中 20.0 年，於 0 °C 及 1 atm 下將產生多少 cm^3 之氦(helium)？

計算



(1 分)

各種中間產物的半生期比 ^{228}Th 短得多

$$A = \lambda N = (0.693/1.91y)[(1.00g \times 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})/228\text{mol}^{-1}]$$

$$= 9.58 \times 10^{20} \text{ y}^{-1}$$

(1 分)

收集的 He 的數目

$$N_{\text{He}} = (9.58 \times 10^{20} \text{ y}^{-1})(20.0 \text{ y})(5 \text{ particles})$$

$$= 9.58 \times 10^{22} \text{ 個氦粒子}$$

(1 分)

$$V_{\text{He}} = (9.58 \times 10^{22} \times 2214 \text{ L mol}^{-1} \times 10^3 \text{ cm}^3 \text{ L}^{-1})/6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$= 3.56 \times 10^3 \text{ cm}^3$$

(2 分)

5 分

0 °C 及 1 atm 下將產生氮 =

$$3.56 \times 10^3$$

cm^3

- 3-5. 於分離後得鈻系列之一員，被發現含 1.50×10^{10} 原子之核種，以每分鐘 3440 個原子之速率衰變(disintegrations per minute)，以年為單位計算其半生期。

計算

$$A = \lambda N;$$

$$t_{1/2} = 0.693/\lambda = 0.693N/A \quad (1.5 \text{ 分})$$

$$= (0.693 \times 1.5 \times 10^{10} \text{ atom})/3440 \text{ atom min}^{-1} \quad (1.5 \text{ 分})$$

$$= 3.02 \times 10^6 \text{ min}$$

$$= 5.75 \text{ years} \quad (1 \text{ 分})$$

4 分

半生期 =

5.75

年

問題 4

28 分

4-1.

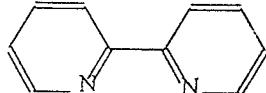
L 之分子式是

C₁₀H₈N₂O₂

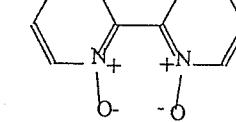
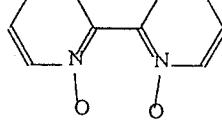
2 分

因為 L 是由雙吡啶合成的。在反應過程中雙吡啶只是氧化成雙吡啶氧化物，雙吡啶的分子量是 156(對 C₁₀ H₈ N₂ 而言)，而 L 的分子量是 188，這相差的 32 是由於增加二個氧原子所致，所以 L 的分子式為 C₁₀H₈N₂O₂。

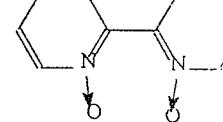
4-2. 畫出雙吡啶(bipyridine) 與 L 之結構。



雙吡啶(bipyridine)
之結構



or



L 之結構

2 分

2 分

4-3. 配位基 L 具有電荷嗎？若有其淨電荷為何？請於正確答案之方格內打勾。

- 2 電荷

- 1 電荷

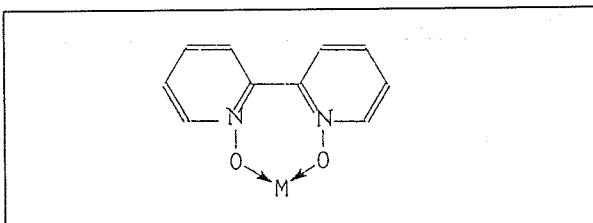
no 電荷
✓

+ 1 電荷

+ 2 電荷

1 分

4-4. 當一分子的 L 與金屬(M)結合後，畫出所形成錯合物之結構，其中配位的原子必須清楚地表示出來。



2 分

4-5. A 之實驗式(empirical formula)決定。

計算

	Fe	C	H	Cl	N	O
%	5.740	37.030	3.090	10.940	8.640	34.560*
mol	0.103	3.085	3.090	0.309	0.617	2.160
mol ratio	1.000	29.959	30.00	2.996	5.992	20.971
atom ratio	1	30	30	3	6	21

(* 氧的百分比會有差異)

A 之實驗式為



3 分

錯合物 $\text{FeL}_m(\text{ClO}_4)_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中 m 及 n 之值為

$m =$

3

$n =$

3

1 分

1 分

因為分子式含有一個 Fe 原子，故實驗式即為分子式，L 的分子式由前面 4a 和 4b 獲得，所以我們可得出 $m=3$ ，由此可在得出 $n=3$ 。

A 之完整分子式為



1 分

當 A 溶解於水中時陽離子與陰離子之數目比為

1 : 3

3 個 $(\text{ClO}_4)^-$ 原子團溶於水解離成自由離子，故整個錯合物在水中形成 1 個 $[\text{FeL}_3]^{3+}$ 及 3 個 $(\text{ClO}_4)^-$ 離子。

1 分

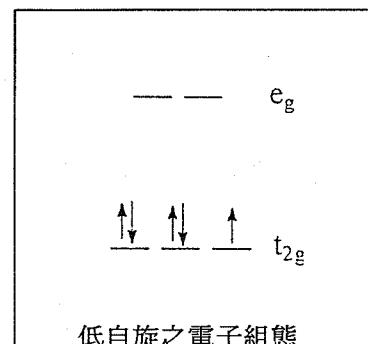
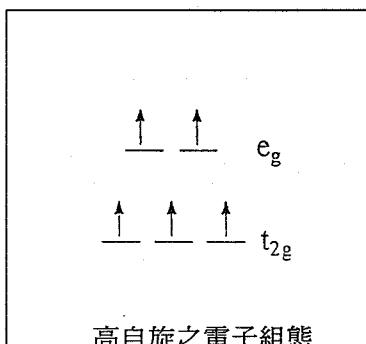
4-6. Fe 於錯合物 A 中之氧化數為

+3 or III

0.5 分

錯合物中之 Fe 離子之 d 電子數目為 = 5 0.5 分

寫下此錯合物中可能存在高自旋 (high spin) 及低自旋 (low spin) 之電子組態 (configurations)。



2 分

那一種組態是正確的(高自旋或低自旋)？請於正確答案之方格內打勾。

<input checked="" type="checkbox"/> ✓	High spin
<input type="checkbox"/>	Low spin

1 分

支持你的答案(高自旋或低自旋)之最佳的證據為下列何種分析方法？請於正確答案之方格內打勾。

<input type="checkbox"/>	顏色 (Color)
<input type="checkbox"/>	元素分析數據 (Elemental analysis data)
<input checked="" type="checkbox"/> ✓	由磁性分所得之磁距 (Magnetic moment)
<input type="checkbox"/>	莫耳導電度 (Molar conductance)

1 分

不成對電子數與磁矩的簡單關係是如下： $\mu = \sqrt{n(n+2)}$ ，於此 μ 為只考慮自旋時('spin-only')磁矩，而 n 為不成對電子數。如此在高自旋狀態下， $\mu = \sqrt{5(5+2)} = \sqrt{35} = 5.92$ B.M；但在低自旋狀態下，則 $\mu = \sqrt{1(1+2)} = \sqrt{3} = 1.73$ B.M。

由表 4b 可得 A 之磁矩 $\mu = 6.13$ B.M。這是在高自旋的範圍內，故可得結論是 A 為高自旋的錯合物。

4-7. A 之最大吸收波長 λ_{\max} 為

450

nm

(1 分)

由表 4c，吸收的色光與所見的光為互補色。

計算只考慮自旋時('spin-only')，此錯合物 B 之磁距為何？

計算

由 $\mu = \sqrt{n(n+2)}$

對 Cr^{3+} ， $n = 3$

故 $\mu = \sqrt{3(3+2)} = \sqrt{15} = 3.87$ B.M. (1 分)

只考慮自旋時('spin-only')，此錯合物 B 之磁距 =

3.87

B.M.

4-9.

B 之實驗式為

CrC20H18N4Cl3O9

1 分

x =

2

1 分

y =

2

1 分

z =

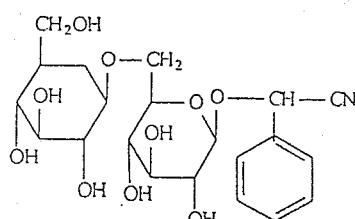
1

1 分

問題 5

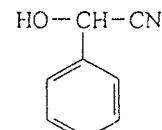
23 分

- 5-1. 寫出化合物 A-D 的化學結構，並以 Haworth 投射圖 (Haworth projection) 標示其立體化學(B 除外)。



A

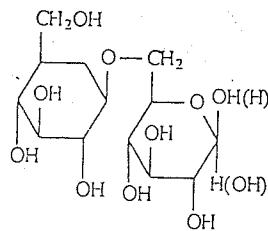
(3 分)



(1 分)

B

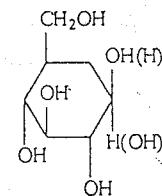
附註：cyanohydrin 部分正確得 1 分，2 個 D-glucose 正確得 1 分 1,6-連接正確得 1 分。



C

(2 分)

附註：2 個 D-glucose 正確得 1 分，1,6-連接正確得 0.5 分， β -連接正確得 0.5 分，。



D

(1.5 分)

附註：結構正確得 0.5 分，光學幾何正確得 1 分。

(7.5 分)

- 5-2. 寫出化合物 F 及 G 的分子式。寫出化合物 H 及 I 的化學結構，同時標示化合物 H 的立體化學。

化合物 F 的分子式 = HCN (0.5 分)			
化合物 G 的分子式 = H ₂ S (0.5 分)	化合物 H		化合物 I (5 分)

5-3. 導出(-)-E 的絕對組態 (absolute configuration)。寫出反應流程中每個中間產物 (J-O) 的化學結構及其組態，按答案紙中的要求以 R 或 S 指出該化合物的絕對組態。

<input checked="" type="checkbox"/> R or <input type="checkbox"/> S (2 marks) 附註：結構正確得 1 分，R、S 及光學幾何正確各 0.5 分。	 (-)-J (1.5 mark)	 (-)-K (1 mark)	Compound L (1 mark) 附註：結構正確得 0.5 分，光學幾何正確得 0.5 分。
 (-)-M (1 mark) 附註：結構正確得 0.5 分，光學幾何正確得 0.5 分。	 (-)-N <input checked="" type="checkbox"/> R or <input type="checkbox"/> S (1.5 mark) 附註：結構正確得 0.5 分，R、S 及光學幾何正確各 0.5 分。	 Compound O (1 mark) 附註：結構正確得 0.5 分，光學幾何正確得 0.5 分。	 (-)-1-phenylethane-1-d <input checked="" type="checkbox"/> R or <input type="checkbox"/> S (0.5 mark) 附註：R、S 正確得 0.5 分。

共 9.5 分

5-4. 將化合物 O 轉化成(-)-1-氯-1-苯基乙烷的反應機構應為下列何者

- | | |
|---|------------------|
| | S _N 1 |
| ✓ | S _N 2 |
| | S _N i |
| | E1 |
| | E2 |

1 分

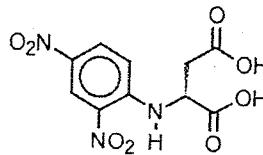
問題 6

16 分

6-1. 個磺酸基(sulfonic acid groups)在氧化一個二硫鍵(disulfide bond) 後形成。

(1 分)

6-2. DNP-Asp 在等電點(isoelectric point)時完整的化學結構為



2 分

附註：結構正確得 2 分，濃縮的結構式扣 1 分，Zwitterionic 形式扣 0.5 分，DNP 原子團誤置則 0 分。

6-3. B8 的序列(sequence) 為

Cya-Tyr-Ile-Glu

2 分

附註：胺基酸系列正確，但以 "Cys" 代替 "Cya" 扣 0.5 分，"Cya" 放在正確的 N-端，但系列錯誤扣 1 分，相反的系列則 0 分。

6-4. B9 的序列(sequence) 為

Asp-Cya-Pro-Leu

1 分

附註：胺基酸系列正確，但以 "Cys" 代替 "Cya" 扣 0.5 分，胺基酸系列錯誤即使 Asp 和

Leu 置於正確位置也是 0 分，因為這項訊息在試題中已經題到。

6-5. A 的完整結構為

Cys-Tyr-Ile-Glu-Asp-Cys-Pro-Leu-Gly-NH₂

5 分

附註：相同的胺基酸系列及雙硫鍵位置給 5 分，每一缺失或誤置雙硫鍵位置扣 1 分，在 C 的一端少掉 NH₂ 扣 0.5 分，用 "Cya" 代替 "Cys" 扣 0.5 分，胺基酸系列錯誤則為 0 分。

6-6. 寫出修正後 A 之結構於下，同時圈出結構中釋放出氨的部位

Cys-Tyr-Ile-Gln + Asn-Cys-Pro-Leu-Gly-NH₂

3 分

附註：每一醯胺基的位置正確得 0.5 分(在 C 的一端 Glu->Gln, Asp->Asn)，每一圈選正確位置亦得 0.5 分。(圈選在 Gly 也可以)

6-7. A 的等電點(isoelectric point) 為

9

2 分