

# 第二十八屆國際化學奧林匹亞競賽 一試題參考解答及評分標準 (IV)

張一知\* 陸大榮#

林金全+ 方泰山\*

\*國立臺灣師範大學化學系

+國立臺灣大學化學系

#國立中興大學化學系

## 問題 5 : ( 7 分 )

電位量測與光譜量測方法可應用來決定溶液中的平衡濃度與平衡常數。現有二溶液，溶液 I (經酸化後) 含  $\text{FeSO}_4$  與  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

溶液 II 含  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  與  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$

兩種溶液中含鐵物質的濃度具有下列關係：

$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{I}} = [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_{\text{II}}, \text{ 與}$$

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{I}} = [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]_{\text{II}}.$$

利用白金電極分別測得溶液 I 的電位是 0.652V，溶液 II 的電位是 0.242V (相對於標準氫氧電極)。

溶液 II 相對於溶液 I 在波長 420nm 的透光度 (transmittance) 是 10.7%，其中光徑長是  $l = 5.02\text{mm}$ 。假設  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ， $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$  與  $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$  在波長 420nm 下不吸光，而  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  的莫耳吸光係數 (molar absorptivity)  $\varepsilon = 1100 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}$ 。

已知  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  之標準還原電位是 0.771V。

Nernst 方程式在 log 對數前的係數是 0.0590，(在 ln 對數前的值則是 0.0256)。

假設所有物種的活性係數 (activity coefficient) 均為 1。

• 問 1. 寫出上述溶液中的 Nernst 氧化還原方程式。

(a) 溶液 I

(b) 溶液 II (假設溶液 II 中，除了含 CN 之鐵錯合物外，其餘物種皆可忽略)

• 問 2. Nernst 方程式中係數 0.0590 的單位為何？

• 問 3. 計算  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  與  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  穩定常數 (stability constant)  $\beta$  的比值，即  $\beta \{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}\} / \beta \{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}\}$ 。

第二十八屆國際化學奧林匹亞競賽—試題參考解答及評分標準 (IV)

- 問4. 寫出下列物理現象之數值變化的範圍為何？
  - (a) 透光度 T %
  - (b) 吸光度 A
- 問5. 分別繪一圖表示 Beer's law 中濃度與下列物理量之關係。
  - (a) 吸光度 A
  - (b) 透光度 T %
  - (c) 莫耳吸光常數  $\epsilon$
- 問6. 計算
  - (a) 溶液 I 中  $\text{Fe}^{3+}$  之濃度
  - (b) 溶液 I 中  $\text{Fe}^{2+}$  之濃度

問題 5 : 解答及評分標準

1. Nernst's 方程式

(a)	$E_1 = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.0590 \log[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$	[1]
(b)	$E_1 = E^\circ(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}) + 0.0590 \log [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]/[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]$	[1]

給分原則：

方程式 (a)

- (i) 若寫  $E^\circ$  代替  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$  或  $RT/nF \ln \dots$  代替  $0.0590 \log \dots$ ，不扣分。
- (ii) 若寫  $\log[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$  代替  $\log[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ ，則扣 0.5 分。

方程式 (b)

- (i) 若寫  $E^\circ$  代替  $E^\circ[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]$  或  $RT/nF \cdot \ln \dots$  代替  $0.0590 \log \dots$ ，不扣分。
- (ii) 若寫  $\log[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]/[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]$  代替  $\log[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]/[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]$ ；  
 $\log[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$  或  $\log[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$  代替  $\log[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]/[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]$ ，扣 0.5 分。

2.

對數前係數的單位	V [0.5]
----------	---------

給分原則：

若使用  $RT/nF$  之單位，而非  $V$ ，則扣0.25分。

3.

穩定常數之比值 $\beta \{Fe(CN)_6^{3-}\} / \beta \{Fe(CN)_6^{4-}\}$	$8.90 \cdot 10^6$ [4]
<p>計算：</p> $E_{II} = E^\circ(Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}) + 0.0590 \log [Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}] =$ $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0.0590 \log(\beta_1/\beta_2) + 0.0590 \log([CN^-]^6/[CN^-]^6) +$ $0.0590 \log[Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}] = 0.242$ <p>(其中 <math>Fe(CN)_6^{4-}</math> 與 <math>Fe(CN)_6^{3-}</math> 之穩定常數，分別為 <math>\beta_1</math> 和 <math>\beta_2</math>)</p> $[Fe(CN)_6^{3-}]/[Fe(CN)_6^{4-}] = [Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]，故$ $\Delta E = E_{II} - E_I = 0.0590 \cdot \log(\beta_1/\beta_2) 及 \beta_2/\beta_1 = 8.90 \cdot 10^6$	

給分標準：

正確解在  $8.89 \times 10^6$  與  $8.91 \times 10^6$  之間。

少於或超過3位有效數字，則扣0.25分。

若方程式正確，但計算錯誤，則扣0.5分。

若方程式錯誤，不給分。

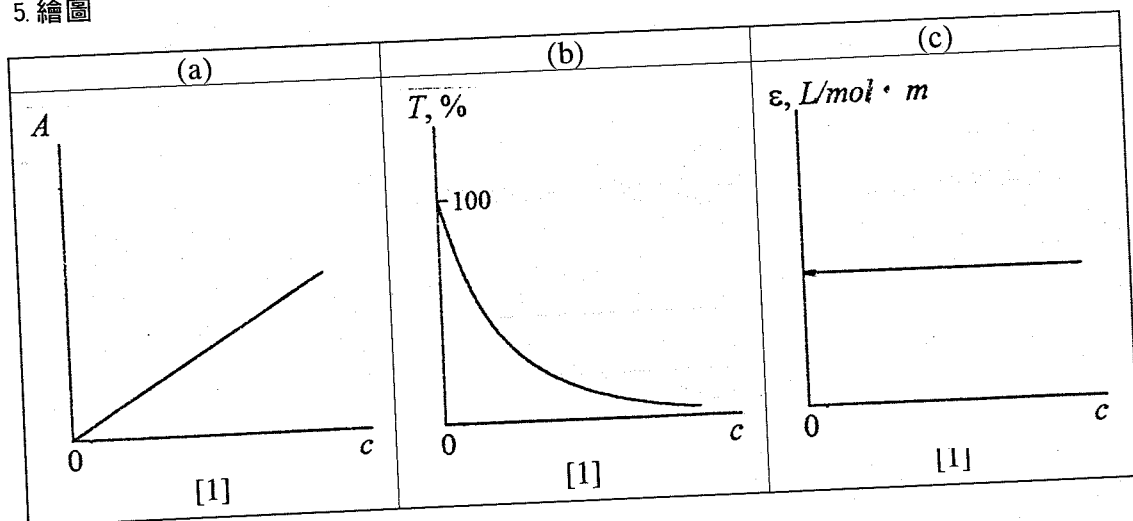
4. 變化範圍：

	從	到	
(a)	0	100	[0.5]
(b)	0	$\infty$	[0.5]

給分標準：

填錯一小格，扣0.25分。

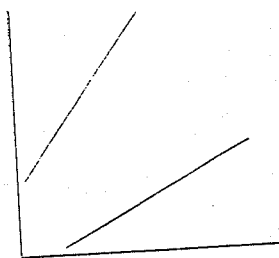
5. 繪圖



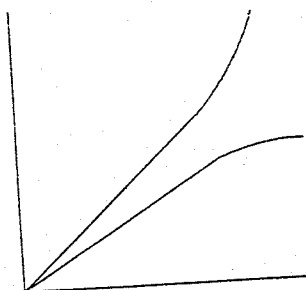
給分標準：

(a) 若直線，繪成漸減趨勢或呈常數現象，扣1分。

若直線為通過原點，扣0.5分。如下圖：



雖通過原點，但繪成曲線，如下圖，扣0.25分。

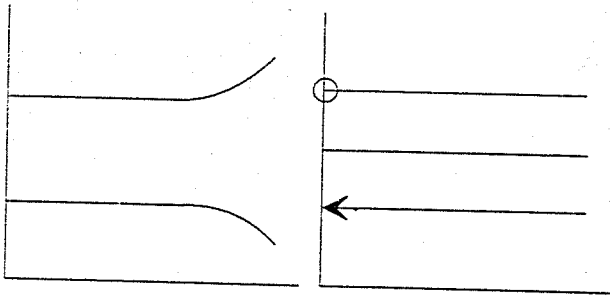


(b)若直線繪成與X軸交叉，倒扣1分。

若直線之斜率呈負數，扣0.5分。

(c)若函數在 $c=0$ 非定值，不給分。

若直線繪成曲線，無論曲面朝上或下，皆扣0.25分。



6. 寫出最後結果：

(a)	(b)
$1.76 \cdot 10^{-3}$	0.183M
[2]	[2]

計算

(a)利用 Bouger-Lambert-Beer 定律

$$A = \epsilon/c = \epsilon/[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] = 0.971;$$

$$[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] = 0.971/(1100 \cdot 0.502) = 1.76 \cdot 10^{-3} \text{ M} = [\text{Fe}^{3+}]_I$$

(b)利用 Nernst's 方程式

$$\begin{aligned} E &= E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.0590 \cdot \log[\text{Fe}^{3+}]_I/[\text{Fe}^{2+}]_I \\ &= 0.771 = 0.0590 \cdot \log[\text{Fe}^{3+}]_I/[\text{Fe}^{2+}]_I = 0.652\text{V}. \end{aligned}$$

其中

$$[\text{Fe}^{3+}]_I/[\text{Fe}^{2+}]_I = 9.62 \cdot 10^{-3};$$

$$[\text{Fe}^{2+}]_I = 1.76 \cdot 10^{-3}/9.62 \cdot 10^{-3} = 0.183\text{M}$$

給分標準：

少於或超過3位有效數字，則扣0.25分。

若方程式正確，但計算錯誤，則扣0.5分。

問題 6. : ( 8 分 )

碳氫化合物 A 與 B 互為異構物，它們含有 85.5% ( 重量百分比 ) 的碳。

• 問 1. 寫出符合這個條件的碳氫化合物之通式。

化合物 A 與 B 具有下列的性質：當它們分別與臭氧 (ozone) 反應後，再與鋅粉在酸中反應，均得到同一個單一產物 (single product) C。將化合物 C 氧化時只得到單一的羧酸 (carboxylic acid) D。這個酸的氫光譜中除了酸基上的氫外，其餘所有的均屬於甲基的氫。在 0°C，1 大氣壓下，D 的蒸氣密度是 9.1g/L。

化合物 A 與冷的中性過錳酸鉀的反應較 B 來得快。在此反應中，A 只生成一個單一的產物 F，而 B 則會生成兩個比例為 1:1 的產物 G1 與 G2。

• 問 2. 分別畫出羧酸 D 在水溶液中及其在氣相時的結構式。

• 問 3. 寫出化合物 C 的結構式。

• 問 4. 畫出異構物 A 與 B 的結構式。

• 問 5. (a) 寫出由 A 或 B 生成 C 及 D 的反應式。

(b) 寫出由 A 及 B 生成 F，G1 及 G2 的反應式。

• 問 6. 化合物 G1 和 G2 在酸的存在下與丙酮極易生成產物 H1 和 H2。

畫出 H1 和 H2 的結構式。

• 問 7. 化合物 A 與 B 會與溴反應。它們與溴反應的產物中有一個是非極性的 (non-polar)

(這個產物的偶極矩幾乎等於零)，同時此化合物也不具光學活性。

請畫出這個產物的立體結構式 (stereochemical formula)，

寫出生成此化合物之反應式。

假如此分子中有立體化學中心 (chiral atom)，在其旁標上 R 或 S 的絕對立體組態 (absolute configuration)。

當烯類與過氧酸 (peroxyacid) 反應時會生成一個含氧的三員環。環氧化反應 (epoxidation) 具有極高的立體單一性 (stereospecific)，使得雙鍵上之取代基

在環氧中仍保持其原有的相對位置。當化合物 A 與過氧醋酸 (peroxyacetic acid) 進行環氧化反應時會得到一個單一產物 K。在相同的條件下，B 則會得到一組互

為異構物的 L1 及 L2 (其比例為 1:1)

• 問 8. 化合物 K 是否具有光學活性？

化合物 L1 及 L2 是否具有光學活性？

畫出化合物 K 的立體結構式。

畫出化合物 L1 及 L2 的立體結構式。