

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 (II)

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

第二部份：理論題 (60%)

莫斯科 1996 星期四 七月十八日 上午10：00—下午3：00

作答指導：

- 將你的姓名及個人編號寫在答案紙上的右上角。
- 監考員說” START ”後才可開始。
- 你有5小時的解題及作答時間。在監考員喊” STOP ”後，馬上停止，並交回你的答案卷。
- 答案需寫在指定的位置上，否則不予計分。絕對禁止在答案紙背面作答。若你需要額外的紙張書寫，可向監考員索取。
- 只能使用大會發的筆作答。

問題 1：(8 分)

立體結構規律的烯類碳氫化合物所形成的聚合物在工業上有很重要的地位。一些非直線形的較大的陽離子因可以攻擊碳碳雙鍵，所以可做為催化劑。

陰離子 AlCl_4^- 的電荷是均勻分佈的，所以可將整個化合物看成是一大的陰離子。因為工業界對催化劑的需求甚大，所以化學家們研究了一些具有 A-B 型式的化合物，其中 A 是碲 (Te)，B 是 $(\text{TeCl}_4 + 4\text{AlCl}_3)$ ，B 也可看成是 Te^{4+} 的氯化鋁鹽 $\text{Te}[\text{AlCl}_4]_4$ (雖然無法以分子形態分離出來)。

用不同莫耳比例的 A 和 B 反應可得三種化合物 I，II，和 III。合成它們的原始莫耳比例中，A 分別佔其中 77.8%，87.5%，91.7% 的莫耳百分比。合成化合物 II 和 III 時，沒有任何副產物生成，但在合成化合物 I 時，每生成 2 莫耳的化合物 I 就會釋出 1 莫耳

的 TeCl_4 氣體。

化合物 I 和 II 特別引人注意，它們都是粉紅帶紫色，經由導電度的研究得知它們解離後產生三個離子，同時由分子量的測定得知化合物 I 的分子量為 1126 ± 43 ，化合物 II 則是 867 ± 48 。IR 光譜中，發現此二化合物和 Te 有關的吸收都只有一個，在 133cm^{-1} 處，可被定為是 Te-Te 的振動，因為只有 Te-Te 的振動才會在如此低能量區。 ^{27}Al NMR 光譜則顯出每一化合物各只含一種正四面體 (tetrahedral) 配位形式的鋁，但是兩化合物的鋁的化學位移是不同的，也就是說此二化合物中的鋁是不同的。

- 問 1. 判斷化合物 I, II, 及 III 中 Te : Al : Cl 的最小莫耳比。
- 問 2. 寫出化合物 I 和 II 的分子式。
- 問 3. 分別寫出化合物 I 和 II 的陽離子及陰離子的分子式。
- 問 4. 畫出化合物 I 和 II 的陰離子之立體結構。已知化合物 I 和 II 的陽離子是一種具芳香性的無機化物，畫出它的立體結構。
- 問 5. 已知 AlCl_3 是一具極高揮發性的化合物，請由此判斷化合物 I 和 II 的熱穩定度哪一個較高？
- 問 6. 已知化合物 I 和 II 中只有一個可以經由加熱轉變成另一化合物，請寫出此熱轉換的平衡方程式。

問題 1：解答及評分標準

本題滿分為 12 分

1. Te : Al : Cl 的最小莫耳數比 (每一全對的比例得 1 分，小題共 3 分)

| | Te | Al | Cl |
|---------|----|----|----|
| 化合物 I | 2 | 2 | 7 |
| 化合物 II | 2 | 1 | 4 |
| 化合物 III | 3 | 1 | 4 |

解：

化合物 I 中 Te (晶體) 佔 77.8%，相當於 $7\text{Te (晶體)} + 2\text{TeCl}_4 + 8\text{AlCl}_3$ ，
也就是 Te:Al:Cl = 9:8:32，但是要揮發掉一分子的 TeCl_4 ，所以 Te:Al:Cl = 2:2:7。

化合物 II 中 Te (晶體) 佔 87.5%，相當於 $7\text{Te (晶體)} + \text{TeCl}_4 + 4\text{AlCl}_3$ ，
也就是 Te:Al:Cl = 2:1:4

化合物 III 中 Te (晶體) 佔 91.7%，相當於 $11\text{Te (晶體)} + \text{TeCl}_4 + 4\text{AlCl}_3$ ，
也就是 Te:Al:Cl = 3:1:4

2. 化合物 I 和 II 的分子式 (各一分, 小題共 2 分)

| | |
|--------|--|
| 化合物 I | $\text{Te}_4\text{Al}_4\text{Cl}_{14}$ |
| 化合物 II | $\text{Te}_4\text{Al}_2\text{Cl}_8$ |

解:

由分子量和實驗式即可得出分子式, 如化合物 I 中: $2(\text{Te}_2\text{Al}_2\text{Cl}_7)$ 得分子量 1114.7, 和實驗值 1126 ± 43 接近。

3. 化合物 I 和 II 的陽離子及陰離子的分子式 (各 0.5 分, 小題共 2 分)

| | 陽離子 | 陰離子 |
|--------|----------------------|------------------------------|
| 化合物 I | $[\text{Te}_4]^{2+}$ | $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ |
| 化合物 II | $[\text{Te}_4]^{2+}$ | $[\text{AlCl}_4]^-$ |

解:

陽離子及陰離子的分子式可由①水解後得三個離子, ②Te 原子必需全部相等並且只和 Te 原子鍵結, ③Al 原子在二化合物中都只有一種正四面體配位形式, 但結構在二化合物中並不相同。由此只有答案中的分子式才符合。

4. 化合物 I 和 II 的陰、陽離子的立體結構 (各一分, 小題共 3 分)

| | 陽離子 | 陰離子 |
|--------|---|---|
| 化合物 I | $\left[\begin{array}{cc} \text{Te} & - & \text{Te} \\ & & \\ \text{Te} & - & \text{Te} \end{array} \right]^{2+}$ | $\left[\begin{array}{cc} \text{Cl} & & \text{Cl} \\ & & \\ \text{Cl}-\text{Al} & - & \text{Cl}-\text{Al}-\text{Cl} \\ & & \\ \text{Cl} & & \text{Cl} \end{array} \right]^{2-}$ |
| 化合物 II | $\left[\begin{array}{cc} \text{Te} & - & \text{Te} \\ & & \\ \text{Te} & - & \text{Te} \end{array} \right]^{2+}$ | $\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl}-\text{Al}-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]^-$ |

解: 由上小題的說明, 陰、陽離子的立體結構只有答案中的才符合。

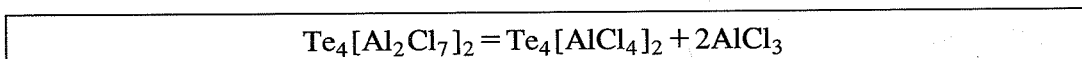
5. 比較化合物 I 和 II 的熱穩定度, 在格子中填入 > 或 < 即可 (共一分)

化合物 I 的熱穩定度 化合物 II 的熱穩定度

解:

因為 AlCl_3 很容易揮發, 所以化合物 I 可失去一分子的 AlCl_3 而形成化合物 II。

6. 熱轉換的方程式 (一分)



解: 由上小題的說明, 可得此方程式。

問題 2 : (10分)

在定量微量元素的含量時，測量的極限是一非常重要的數字。測量的極限會因使用方法的不同而不同。而準確度也會隨之改變。現用一個檢驗Bi的例子來說明。在1927年，德國化學家Berg提出一個能將Bi以8-hydroxyquinolinium tetraiodobismuthate [$C^9H_6(OH)NH$] [BiI₄] ($M_T=862.7$)的形式沈澱出來，再稱其重來定量Bi的方法。

• 問 1. (a) 畫出沈澱物中陰、陽離子的結構。

(b) 在此沈澱物中Bi的氧化數為何？

• 問 2. 假設沈澱物能夠被準確的稱重到的最小值是50mg，那麼Bi在此法中可以被準確測量到的最小值為多少mg？

同樣的定量，Belcher提出一個多步驟的方法，此法包含一系列的反應如下：

第一步

在2mL含微量Bi³⁺的酸性溶液中，加入50mg的potassium hexathiocyanatochromate (III)(K₃[Cr(SCN)₆])，這時會形成Bi³⁺化合物的沈澱。

• 問 3. 寫出上述反應的平衡離子反應式。

第二步

過濾上述沈澱物，再加入10%的NaHCO₃溶液5mL，此時原沈澱物會轉變成(BiO)₂CO₃ (oxobismuth carbonate)的沈澱，同時釋出Cr(SCN)₆³⁺離子到溶液中。

• 問 4. 寫出上述反應的平衡離子反應式。

第三步

將上步驟中微酸的濾液放入分液漏斗中，並加入0.5mL碘在氯仿中的飽和溶液，然後劇烈的搖動，碘會氧化第二步中釋出離子之配位基並生成ICN和SO₄²⁻。

• 問 5. 寫出上述反應的平衡離子反應式。

第四步

5分鐘後，再加入2M的H₂SO₄溶液4mL。酸化會導致碘分子的產生。

• 問 6. 寫出酸化的平衡離子反應式。

第五步

用氯仿萃取碘分子4次以後，將水層移到燒杯中，再加入1 mL的溴水，使其反應5分鐘。

- 問 7. 寫出加溴水後的平衡離子反應式。注意過量的溴會和 HCN 反應而生成 BrCN，碘離子會被氧化成 IO_3^- 。

第六步

加入 90% 的甲酸 3mL 可將剩餘的溴水反應掉。

- 問題 8. 寫出上述反應的平衡之離子反應式。

第七步

在微酸的溶液中，加入過量的 KI (1.5g)。

- 問 9. 寫出加入 KI 後的平衡的離子反應式，注意，碘離子會和 BrCN 反應，如同碘離子會和 ICN 反應一樣，而生成 I_2 。

第八步

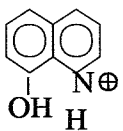
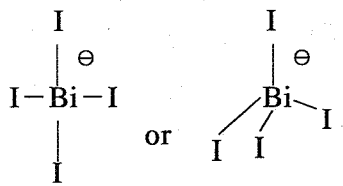
最後的溶液再用 0.00200M 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 標準溶液來滴定。滴定結果則被用來計算原樣品中 Bi 的含量。

- 問 10. (a) 在此定量法中，每一莫耳的 Bi 最後會需要多少莫耳的 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 來滴定？
- (b) 假設能夠準確滴定的最小體積為 1mL 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液，則此法中 Bi 可以準確的測量到的最小值為多少 mg？
- 問 11. 此種多步驟的定量分析法比 Berg 的沈澱法靈敏多少倍？

問題 2：解答及評分標準

本題滿分為 19 分

1. (a) [共 1 分]

| | |
|---|--|
|  |  |
| 陽離子 [0.5分] | 陰離子 [0.5分] |

1. (b) [0.5分]

| | |
|--|----|
| Bi 在化合物 8-hydroxyquinolinium tetraiodobismuthate 中的氧化數 | +3 |
|--|----|

2. [1分]

| | |
|---------------------------------|------|
| Bi 在 Berg 法中可以被準確測量到的最小值為多少 mg？ | 12.1 |
|---------------------------------|------|

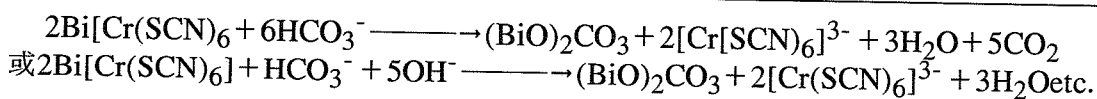
第二十八屆國際化學奧林匹亞競賽—試題參考解答及評分標準 (II)

沈澱物的分子量為 862.7g，其中 Bi 佔 209.0g，所以 0.0500g 的沈澱相當於 12.1mg 的 Bi。

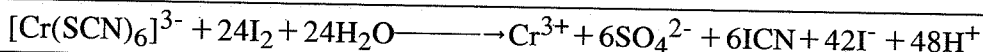
3. 反應方程式 [0.5 分]



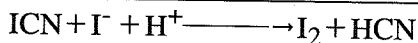
4. 反應方程式 [1 分]



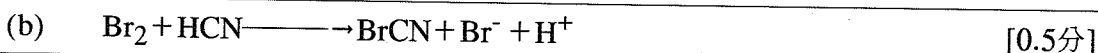
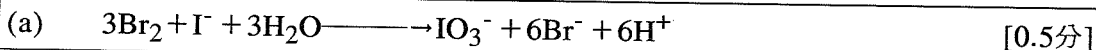
5. 反應方程式 [1.5 分]



6. 反應方程式 [1 分]

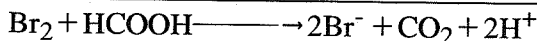


7. 反應方程式 [共 1 分]

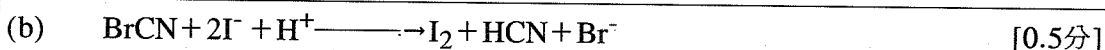
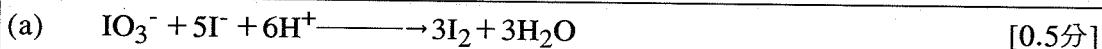


注意：反應 5 中可明顯的看出 I^- 比 ICN 多很多，所以在完成反應 6 後，會有許多 I^- 剩下。

8. 反應方程式 [1 分]



9. 反應方程式 [共 1 分]



10. [共 9 分]

| | | |
|-----|---------------------------------|------------------------------|
| (a) | 若原始的Bi有一莫耳，則最後滴定时，需要多少莫耳的硫代硫酸根： | 228 [8分] |
| (b) | 在此法中Bi可以被準確測量到的最小值為多少mg？ | $1.83 \cdot 10^{-3}$ [1分] |

解：

硫代硫酸根和碘的滴定反應為：



假設一開始有Bi一莫耳。在反應5中，每莫耳的Bi會產生42莫耳的 I^- ，其中6莫耳會在反應6中消耗掉，所以36莫耳的 I^- 會在反應7a中消耗掉並產生36莫耳的 IO_3^- ，此離子會在反應9a中得到 $36 \cdot 3 = 108$ 莫耳的 I_2 。這些碘需要 $108 \cdot 2 = 216$ 莫耳的 $S_2O_3^{2-}$ 來滴定。除外尚有6莫耳的HCN產生，當它在反應7b時會產生6莫耳的BrCN，此物會在反應9b會產生6莫耳的 I_2 ，也就是需要12莫耳的 $S_2O_3^{2-}$ 來滴定。所以最後所需 $S_2O_3^{2-}$ 的總莫耳數為 $216 + 12 = 228$ 。

(b) 每一毫升0.00200M的硫代硫酸鈉溶液含有 $2.00 \cdot 10^{-6}$ 莫耳的 $Na_2S_2O_3$ ，相當於含
Bi： $209.0 \cdot 2.00 \cdot 10^{-6} / 228 = 1.83 \cdot 10^{-6} \text{ g} = 1.83 \cdot 10^{-3} \text{ mg} = 1.83 \mu \text{ g}$ 。

II. [0.5分]

多步驟的定量分析法比沉澱法靈敏了 $12.1 \text{ mg} / 1.83 \cdot 10^{-3} \text{ mg} = 6600$ 倍

| | |
|---|------|
| $\frac{\text{沈澱法能測量的最小重量}}{\text{多步驟的定量分析法能測量的最小重量}} =$ | 6600 |
|---|------|

問題 3：(9分)

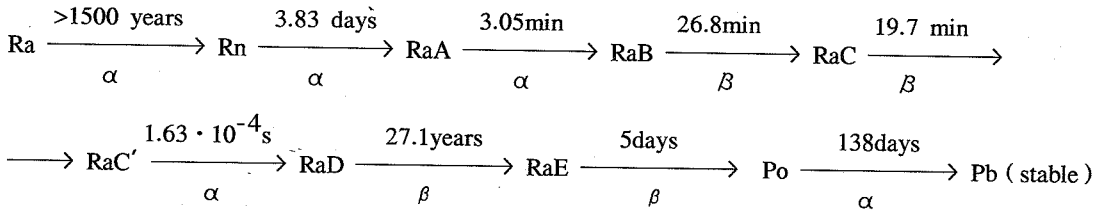
在1908年 Rutherford 與 Geiger 量測鐳($^{226}_{88}\text{Ra}$)放射 α 粒子的速率。他們發現1.00g 鐳每秒可放射 α 粒子的數目是 3.42×10^{10} 。

在1911年 Rutherford 與 Boltwood 量測 Ra 放射出之氦氣(He)的形成速率。由該實驗配合已知的理想氣體之莫耳體積(molar volume)的值，可以獲得那時代最精準之亞佛

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 (II)

加厥常數 (Avogadro's number)。利用一純化之鐳鹽含 Ra 重 $m=192\text{mg}$ ，在時間 $t=83.0$ days 之後，測得氦氣體積 $V_{\text{He}}=6.58\text{mm}^3$ (已校正為 0°C 與 1atm 的條件)。

利用下列 Ra 衰變過程的資料，有助於了解實驗的結果：



• 問 1. 寫出前五個衰變過程，須含各核種的原子序與質量。

除了 RaD 與 Po 外，其他的鐳衰變產物的半衰期比較 t 值小許多而可忽略。利用此一近似法計算下列資料。

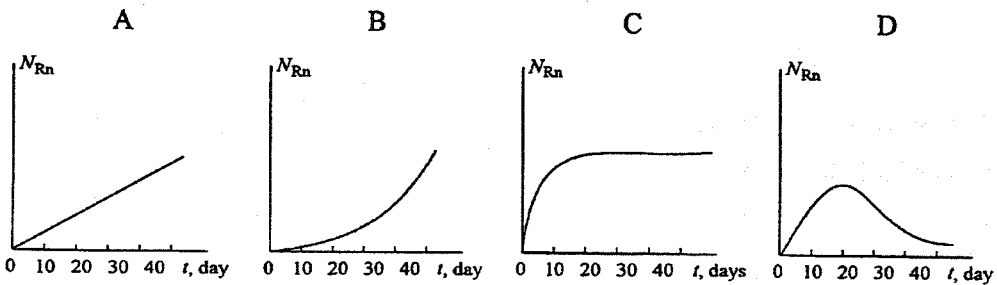
• 問 2. (a) 83 天之後，每一個 Ra 原子的衰變，可獲得多少個 He 原子？

(b) 此實驗中，總共可獲得多少 He 原子？

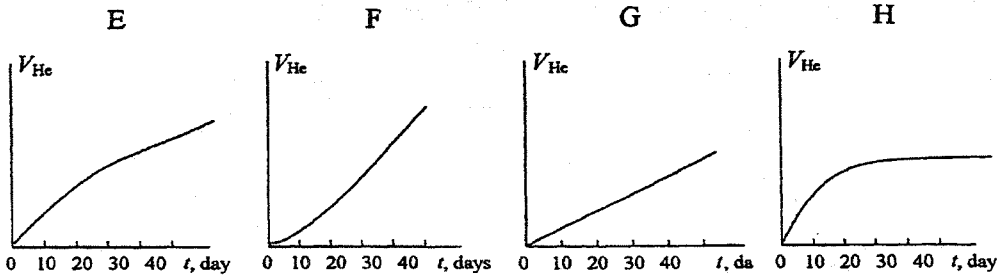
• 問 3. 根據上述資料計算亞佛加厥常數的近似值。

事實上，若想求得更準確的亞佛加厥常數的值，氡 (Rn) 的半衰期 $T_{1/2}(\text{Rn})=3.83$ days 則不能忽略，因為其值與 t 值相近，表示在實驗終了時，並非所有的氡原子衰變完全。

• 問 4. 下列哪一圖形表示氡原子數目 N_{Rn} 隨時間變化的關係？

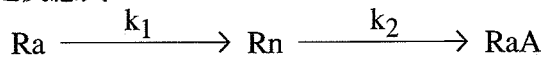


· 問 5. 下列哪一圖形表示氦氣體積隨時間變化的關係？



· 問 6. 何者表示任一核種的衰變速率常數與其半衰期 $T_{1/2}$ 的關係式。

· 問 7. (a) 利用下列簡化之反應式：



(其中 k_1 與 k_2 表示相關之衰變速率常數)，與子題 (4) 之關係圖，寫出實驗終止時的氦原子數目 N'_{Rn} 與鐳原子數目 N_{Ra} 的關係式。

(b) 利用鐳衰變速率 $x = 3.42 \cdot 10^{10}$ α -粒子/秒·克，估計 N'_{Rn} 值。

· 問 8. 若所有的 N'_{Rn} 都衰變成 RaD，試問由氦氣衰變可獲得多少氦原子。

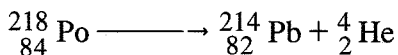
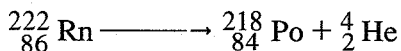
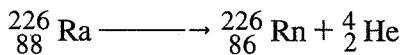
· 問 9. 利用上述問題之解答，計算較準確之

(a) He 原子產生的數目

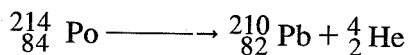
(b) 亞佛加厥常數

問題 3：解答及評分標準

1. 寫對一反應式可得 0.2 分，總分為 1.2 分。



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 (II)



2. 共1.5分

(a) 圈選正確答案

| | | | | |
|---|---|---|-------|---|
| 1 | 2 | 3 | ④ | 5 |
| | | | [0.5] | |

(b)

| | |
|--|----------------------------|
| 氦原子數目 (粗略估計) $N_{\text{He}} = 4xmt = 1.9 \cdot 10^{17}$ | $1.9 \cdot 10^{17}$ [1] |
|--|----------------------------|

3.

| | |
|--------------------------------|--|
| 粗略估計亞佛加厥常數 (Avogadro's number) | $6.4 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}$ [1] |
|--------------------------------|--|

解答：

$N_A = N_{\text{He}}/V_{\text{He}}$ ，其中 N_{He} 表示氦原子數目， V_{He} 表示在 t 時內生成的氦之莫耳數。

假設在實驗期間，中間核種 Rn 完全蛻變，則在 t 時內，可得氦原子數目為

$$\begin{aligned} N_A &= 4xmt/V_{\text{He}} \\ &= 4 \cdot 3.42 \cdot 10^{10} \cdot 0.192 \cdot (83 \cdot 24 \cdot 3600) / (6.58 \cdot 10^{-6} / 22.4) \\ &= 6.4 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

4. 答：C.

[2]

Rn 原子達到準穩定狀態，或稱之為放射活性平衡狀態。

5. 答：F.

[2]

氦原子生成的初期由其 Ra 蛻變而來，但在實驗末期，氦原子的來源則由於 Ra 與中間核種的蛻變，其產量是 Ra 來源的四倍。

6. 正確答案劃線0.5分

| | | | |
|-----------------|---|---------------------------|---------------------|
| $k = 1/T_{1/2}$ | <u>$k = \ln 2 / T_{1/2}$</u> | $k = \ln 2 \cdot T_{1/2}$ | $k = \pi / T_{1/2}$ |
|-----------------|---|---------------------------|---------------------|

7. 共5分

(a) 正確答案劃線2分

| | | | |
|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|---|
| $N'_{Rn} = k_1 \cdot N_{Ra} / k_2$ | $N'_{Rn} = K_2 \cdot N_{Ra} / k_1$ | $N'_{Rn} = k_1 \cdot N_{Ra} / 2k_2$ | <u>$N'_{Rn} = k_1 \cdot N_{Ra} / 3k_2$</u> |
|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|---|

Rn原子達到準穩定狀態，即其生成速率與蛻變速率相等。故：

$$k_2 N'_{Rn} = k_1 N_{Ra}, \text{ whence } N'_{Rn} = k_1 \cdot N_{Ra} / k_2$$

(b) 3分

| | |
|-----------|--|
| N'_{Rn} | <u>$3.14 \cdot 10^{15}$</u> |
|-----------|--|

Ra的蛻變速率為 $k_1 N_{Ra} = xm$ ，所以

$$N'_{Rn} = xm / (\ln 2 / T_{1/2}(Rn))$$

$$= 3.42 \cdot 10^{10} \cdot 0.192 / (0.693 / 3.83 \cdot 24 \cdot 3600) = 3.14 \cdot 10^{15}$$

8. 0.5分

| | | | | |
|------------|------------|------------|-----------|------------------------------|
| $4N'_{Rn}$ | $2N'_{Rn}$ | $5N'_{Rn}$ | N'_{Rn} | <u>$3N'_{Rn}$</u> |
|------------|------------|------------|-----------|------------------------------|

9. 共2.5分

(a)

| | |
|-----------|---|
| 氦原子數目之精確值 | <u>$1.79 \cdot 10^{17}$</u> [1.5] |
|-----------|---|

$$N_{He} = 4xmt - 3N'_{Rn} = 1.9 \cdot 10^{17} - 3 \cdot 3.14 \cdot 10^{15} = 1.79 \cdot 10^{17}$$

(b)

| | |
|--|---|
| 亞佛加厥常數之精確值(Avogadro's number)(mol^{-1}) | <u>$6.09 \cdot 10^{23}$</u> [1] |
|--|---|

$$N_A = N_{He} / V_{(He)} = 1.79 \cdot 10^{17} / (6.58 \cdot 10^{-6} / 22.4) = 6.09 \cdot 10^{23}$$