

教育部八十四學年度高級中學化學科 競賽決賽試題參考解答

國立高雄師範大學化學系命題小組提供

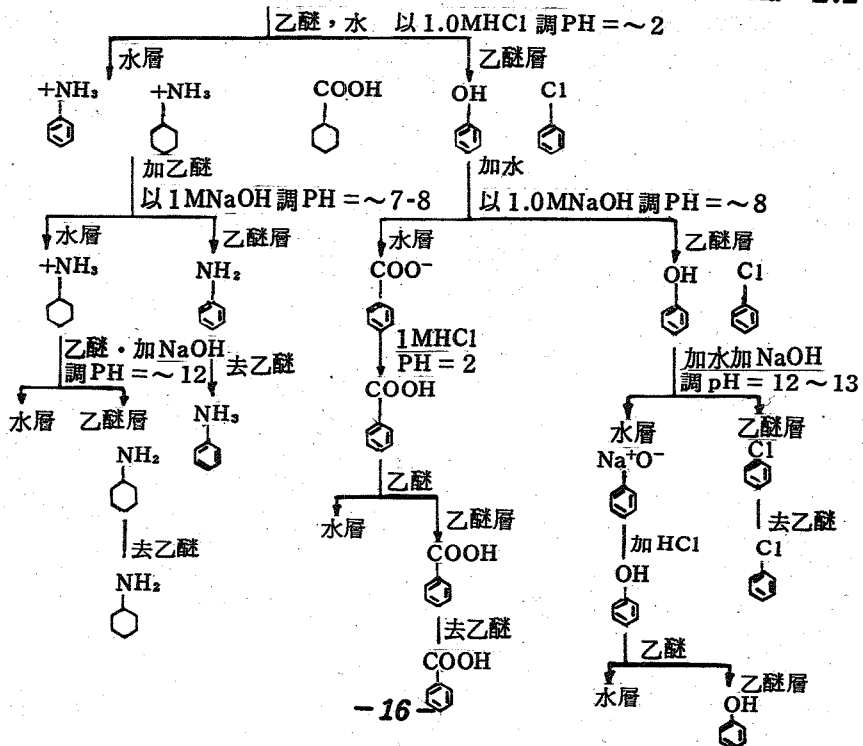
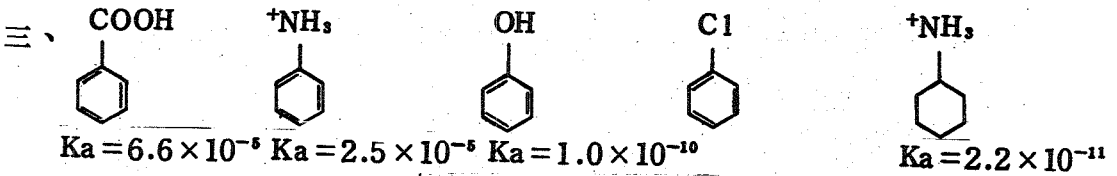
編輯室註：決賽試題業經登載於本刊第 188 期（三月號）第 15～26 頁，茲因篇幅所限，不再重複刊印原題，敬請讀者自行查閱參考，不便之處，尚請鑒諒。

筆 試 (一)

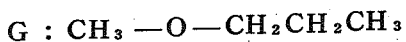
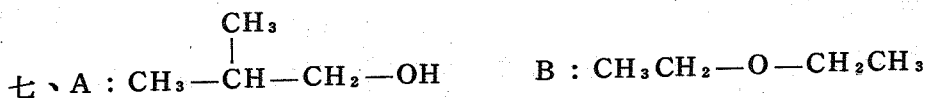
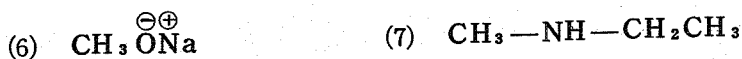
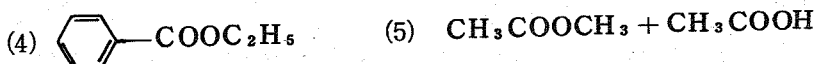
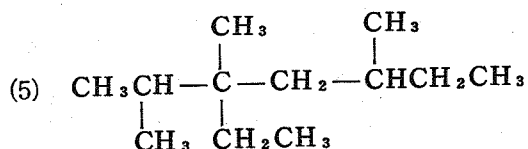
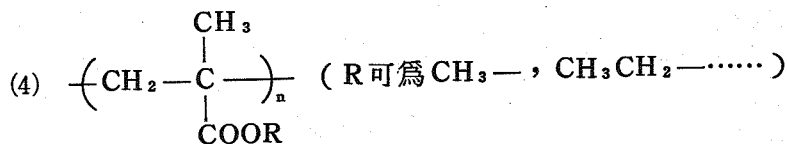
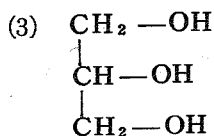
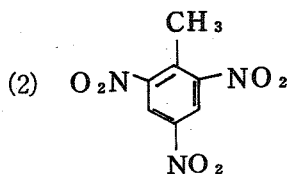
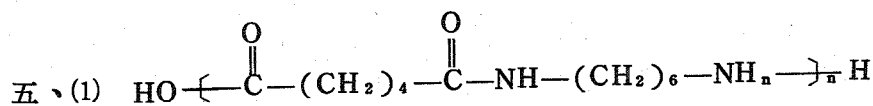
一、1.D 2.A 3.C 4.D 5.E 6.C 7.B 8.E 9.E 10.C

二、 $K_2 > K_1$ 因為 CH_3OH 酸性比 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 強，或因為 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ 的鹼性比 CH_3O^- 強

$K_3 > K_2$ 因為 CH_3NH_2 的鹼性比 NH_3 強或因為 NH_4^+ 的酸性比 CH_3NH_3^+ 強



- 四、(1) C_nH_{2n+2} (2) sp^3 (3) 乙烯或 $CH_2=CH_2$ (4) s (5) p (6) sp^2 (7) sp^2
 (8) s (9) σ (10) 120° (11) p (12) p (13) π



八、將此二物樣品先分別測其各自的熔點後，再混合均勻後測其混合熔點，若熔點無改變時，則可視為同一物質。或各別測其紅外線光譜圖，若兩光譜圖完全一致時，則為同一物質。

九、 $C_nH_{2n} + Br_2 \rightarrow C_nH_{2n}Br_2$ (即已飽和)

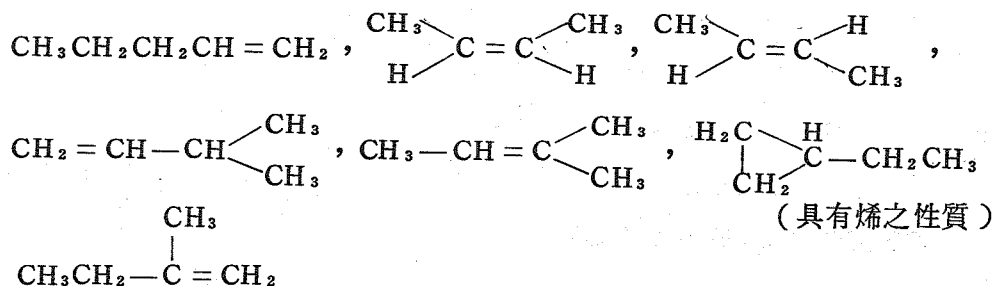
設 C_nH_{2n} 之分子量為 X ，則 mole 數比為 $C_nH_{2n} : Br_2 = 1 : 1$

$$\therefore \frac{0.875}{X} : \frac{2}{160} = 1 : 1 \quad \therefore X = 70$$

$$C_nH_{2n} = 70 \quad \text{即} \quad 12n + 2n = 70 \quad \therefore n = 5$$

故烯之分子式為 C_5H_{10}

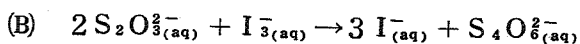
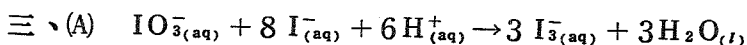
異構物有 7 種



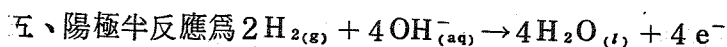
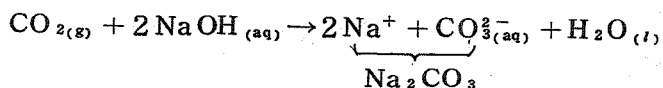
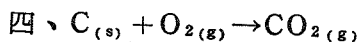
筆試 (二)

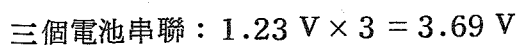
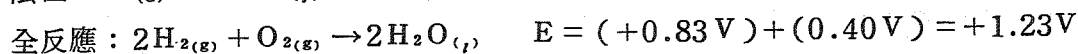
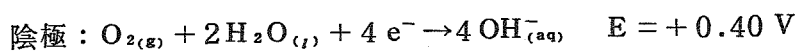
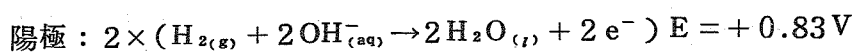
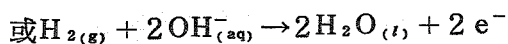
一、因為原子之化學性質取決於其所擁有之電子數，而同位素為原子序相同質量數不同之原子，因此同位素具有極相似之化學性質。同素異形體雖由同一元素之原子所構成，但原子間的結合方式及其電子組態却不相同，因而形成不同的物質，其化學性質也就不同。

二、因為 NH_4ClO_4 化合物同時具有強氧化劑 ClO_4^- 及可被氧化之陽離子 NH_4^+ 。

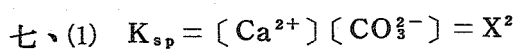


(C) $[36.5 \times 10^{-3} \times 0.125 \div 2 \div 3 \times 214.0] \div 0.4275 = 38.1\%$





- 六、(1) 碳酸氫鈉 (2) 硝酸鉍 (3) 氫氧化鈣 (4) 氫氧化鐵(II) (或氫氧化亞鐵)
(5) 過氯酸鈉

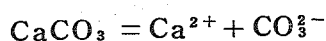


$$3.8 \times 10^{-9} = X^2 \rightarrow X = 6.2 \times 10^{-5} \text{M (或 mol/L)}$$

$$\text{CaCO}_3 \text{ 式量} = 40.08 + 12.01 + 16.00 \times 3 = 100.09 \text{ g/mol}$$

$$\text{溶解度} = \frac{100.09 \text{ g/mol} \times 6.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}}{10 \times 100 \text{ mL/L}} = 6.2 \times 10^{-4} \text{ g/100 mL}$$

- (2) $[\text{CO}_3^{2-}] = 0.050 \text{ M}$ (Na_2CO_3 完全解離，有同離子效應)



初始	0	0.050
----	---	-------

變化	S	0.05 + S
----	---	----------

平衡時	S	0.050 + S
-----	---	-----------

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = (S)(0.050 + S)$$

$$S \text{ 小於 } 0.05 \text{ M} \Rightarrow K_{sp} = 0.050S \Rightarrow S = 7.6 \times 10^{-8} \text{ M}$$

(S 確實遠小於 0.05 M，代回原式可證)

$$\frac{100.9 \text{ g/mol} \times 7.6 \times 10^{-8} \text{ mol/L}}{10 \times 100 \text{ mL/L}} = 7.6 \times 10^{-7} \text{ g/100 mL}$$

- 八、(1) 廢氣成分：

碳的氧化物： CO 及 CO_2 (一氧化碳及二氧化碳)

氮的氧化物： NO 及 NO_2 (一氧化氮及二氧化氮)

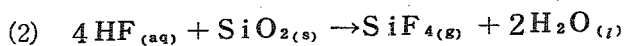
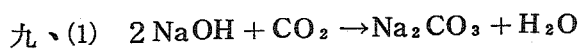
- (2) 害處

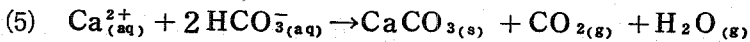
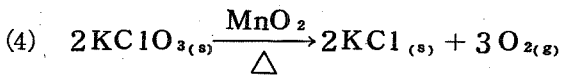
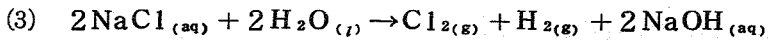
CO ：致命(窒息)

NO ：破壞臭氧層

CO_2 ：溫室效應

NO_2 ：引起肺炎(呼吸道毛病)





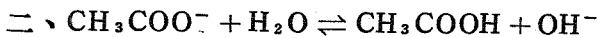
筆試(三)

$$\text{一、wt. (Ba)} = \text{wt. (Ppt)} \times \frac{\text{Ba}}{\text{BaSO}_4}, \quad \text{fw. (BaCl}_2) < \text{fw. (BaSO}_4) < \text{fw. (Ba(NO}_3)_2)$$

其中wt : 重量 fw : 式量 (或分子量)

∴ 共同沉澱物為 BaCl₂ 時產生負誤差

共同沉澱物為 Ba(NO₃)₂ 時產生正誤差

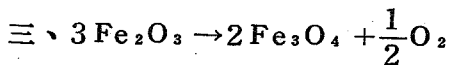


$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{0.01 - [\text{OH}^-]} \quad 5.6 \times 10^{-10} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{0.01}$$

$$\therefore [\text{OH}^-] = \sqrt{5.6 \times 10^{-10} \times 0.01} = 2.4 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\therefore [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{2.4 \times 10^{-6}} = 4.2 \times 10^{-9}$$



$$\begin{aligned} \% \text{Fe}_3\text{O}_4 &= \frac{\text{wt. Fe}_2\text{O}_3 \times \frac{2 \text{Fe}_3\text{O}_4}{3 \text{Fe}_2\text{O}_3}}{\text{wt. sample}} \times 100\% = \frac{(0.5394) \times \frac{2}{3} \times \frac{231.54}{159.69}}{1.1324} \times 100\% \\ &= 46.04\% \end{aligned}$$

$$\text{四、CO 的質量} = [(8.25 \times 0.01101) - (2.16 \times 0.00947 \times 2)] \times \frac{5}{2} = 0.1248 \text{ m.mol}$$

$$\frac{0.1248 \text{ m.mol} \times 28.01 \text{ mg/m.mol}}{20.3 \text{ L}} = 0.172 \text{ mgCO/L}$$

$$\text{五、 } 30.00 \times 0.5000 \times \frac{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{3000}$$

$$= 40.00 \times X(N) \times \frac{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{4000}$$

$$\therefore X = 0.5000 N$$

六、(1) 指示劑。

(2) 須要先過濾氯化銀沉澱，由AgCl和AgSCN的 K_{sp} 比較，AgCl的 K_{sp} 較大，也就是說AgCl的溶解度較AgSCN大，如果AgCl不過濾留在溶液中，當SCN⁻溶液滴定銀離子時會將已沉澱之AgCl溶解出，造成滴定終點的誤差。

(3) 銀離子毫莫耳數 = (50.00 mL)(0.3650 M) = 18.25 m.mol

硫氰根離子毫莫耳數 = (37.60 mL)(0.2870 M) = 10.7912 m.mol

銀離子毫莫耳數 = 氯離子毫莫耳數 + 硫氰根離子毫莫耳數

18.25 m.mol = 氯離子毫莫耳數 + 10.7912 m.mol

氯離子毫莫耳數 = 7.4588 m.mol

氯離子濃度 = (7.4588 m.mol) / (30.00 mL) = 0.2486 M

$$\text{七、 } K_{a1} = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_2(\text{aq})] = 4.45 \times 10^{-7}$$

假設 x M 的 CO₂ 水解，[H⁺] = [HCO₃⁻] = x

$$x^2 / ([\text{CO}_2(\text{aq})] - x) = 4.45 \times 10^{-7}$$

$$x^2 / (1.146 \times 10^{-5} - x) = 4.45 \times 10^{-7}$$

$$x^2 + (4.45 \times 10^{-7})x - (1.146 \times 10^{-5})(4.45 \times 10^{-7}) = 0$$

$$x = 2.047 \times 10^{-6}$$

$$[\text{H}^+] = x = 2.047 \times 10^{-6}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 5.69$$

八、酸鹼指示劑通常也是弱酸或弱鹼，如果加入太多的指示劑會影響達到滴定終點所須強鹼的量。

筆試 (四)

一、1.(D) 2.(C) 3.(B) 4.(A) 5.(B)

二、1. 由選擇題一，5知，每一碳原子提供一 π 電子，共有60個 π 電子。

自由電子模型 $L = n - 1$ ， $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ ，則 $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ 。

L = 0	2L + 1 = 1	軌域數	2 個電子
L = 1	2L + 1 = 3	軌域數	6 個電子
L = 2	2L + 1 = 5	軌域數	10 個電子
L = 3	2L + 1 = 7	軌域數	14 個電子
L = 4	2L + 1 = 9	軌域數	18 個電子
L = 5	2L + 1 = 11	軌域數	10 個電子

∴ (1) L 函蓋 0, 1, 2, 3, 4, 5

(2) L = 0	s.	(2L + 1) 簡併數	}	1
L = 1	p.			3
L = 2	d.			5
L = 3	f.			7
L = 4	g.			9
L = 5	h.			11

(3) 以罕得定則及庖利不相容，將電子自低能階，往高能階填，則在 L = 5，有 10 個不成對電子

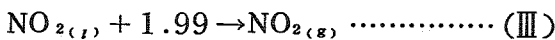
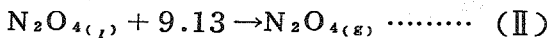
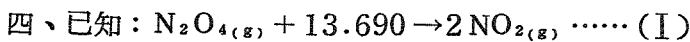
三、1. 將 $[N]_t = \frac{[N]_0}{2}$ 代入 $\ln \frac{[N]_0}{[N]_t} = kt_{1/2} \therefore t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$

2.(A) ${}_{92}^{238}\text{U} \rightarrow {}_{82}^{206}\text{Pb} \frac{238 - 206}{4} = 8$ 共放出 8 個 α 粒子

$92 - (8 \times 2) = 76 \quad 82 - 76 = 6$ 6 個 β 粒子

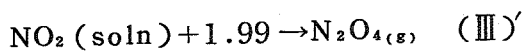
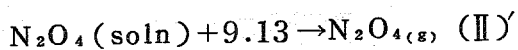
(B) $\frac{[N]}{[N]_0} = \frac{\text{現有 } {}_{92}^{238}\text{U}}{\text{原始 } {}_{92}^{238}\text{U}} = \frac{{}_{92}^{238}\text{U}}{{}_{82}^{206}\text{Pb} + {}_{92}^{238}\text{U}} = \frac{1}{0.115 + 1} = \frac{1}{1.115}$

$\therefore \ln \frac{N}{N_0} = \ln 0.8969 = -\left(\frac{0.693}{4.5 \times 10^9 \text{ yr}}\right)t \quad t = 7.1 \times 10^8 \text{ yr}$

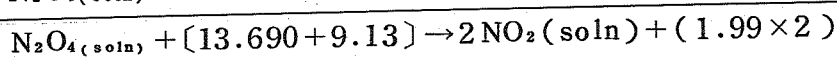
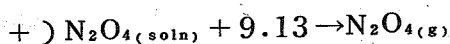
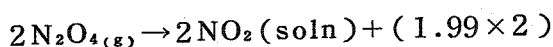
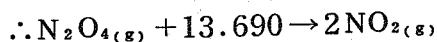


要求： $\text{N}_2\text{O}_4(\text{soln}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{soln}) \quad \Delta H_f = ?$

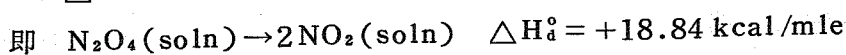
(II) 和 (III) 可改寫成爲：



$$\therefore \Delta H_a^\circ = (\text{I}) - 2 \times (\text{III}) + (\text{II})'$$



$$\therefore \Delta H_a^\circ = 13.690 + 9.13 - 2 \times 1.99 = 18.84$$



五、

答案 組別	A 大	B 大	一樣大
1	NF ₃	NH ₃	
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			

六、(1) 可用離子間的吸引力來解釋：

在較濃的溶液中，正負電荷的離子比較靠近，具有較強的吸引力互相吸引，因此不能以單獨的粒子存在來影響溶液的依數性質，在稀溶液中各離子間距離較大，具相互間的吸引力較小，較能以單獨的粒子來影響水的蒸氣壓。

- (2) $\text{K}_2\text{SO}_4 > \text{NaHSO}_4 \rightarrow \therefore \text{K}_2\text{SO}_4$ 之 $i = 3$ 而 NaHSO_4 之 $i = 2 + \alpha$
 $\text{NaHSO}_4 > \text{NaCl} \rightarrow \therefore \text{NaHSO}_4$ 之 $i = 2 + \alpha$ 而 NaCl 之 $i = 2$
 $\text{NaCl} > \text{MgSO}_4 \rightarrow \therefore \text{Na}^+ \text{Cl}^-$ 為單電價之間的吸引力小於 $\text{Mg}^{2+} \text{SO}_4^{2-}$ 雙電價之間的吸引力 (i 同為 2)

$\text{MgSO}_4 > \text{葡萄糖} \rightarrow \therefore \text{MgSO}_4$ 之 $i = 2$ 而葡萄糖之 $i = 1$

七、(1) (a) (2) 鋅罐 (3) 碳棒

(4) 糊狀之 NH_4Cl 、 ZnCl_2 及 MnO_2 的混合物

(5) $\text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$

(6) $2\text{NH}_4^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{NH}_{3(g)} + \text{H}_{2(g)}$

(7) $2\text{MnO}_{2(s)} + 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_{2(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{Mn}_2\text{O}_3$

(8) 1.5 伏特

八、(1) 反應物之級數與反應之活化複體 (Activated Complex) 之組成有關 (與速率決定步驟之後的步驟無關)。故與表示全部步驟之反應的係數無關。又因何步驟是速率決定步驟，無法從反應式看出，又無法預測，只能根據實驗來判定。

(2) 表示反應活化複體的組成。

(3)(a) 知道活化複體的組成。

(b) 判定速率決定步驟。

(c) 區別反應機構。

(d) 控制反應以利進行反應或工業生產。

九、(1) 來曼系： $n \geq 2 \rightarrow n = 1 \rightarrow 182.3 \text{ nm}$

(2) 巴爾麥系： $n \geq 3 \rightarrow n = 2 \rightarrow 656.3 \text{ nm}$

(3) 帕申系： $n \geq 4 \rightarrow n = 3 \rightarrow 1875.1 \text{ nm}$

(4) 布拉克系： $n \geq 5 \rightarrow n = 4 \rightarrow 4051.1 \text{ nm}$

(5) 佈芬士系： $n \geq 6 \rightarrow n = 5 \rightarrow 7457.7 \text{ nm}$

★