

第28屆國際化學奧林匹亞競賽 國家代表隊選拔初賽試題及參考解答

中華民國國際化學奧林匹亞籌備處工作小組
國立臺灣師範大學化學系

一、試題

* 答案寫在答案紙上，試畢連同答案紙一起交回（附有週期表一張）。

壹、單選題：（每題3分，共15題45分，答錯每題倒扣1分）

1. 正丁醇分別與HCl, HBr, HI反應，試問其反應速率的比較，下列何者正確？
 (A) HBr > HI > HCl (B) HCl > HBr > HI
 (C) HI > HBr > HCl (D) HI = HBr = HCl

2. 下列何者的鍵長最長？

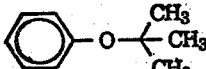
- (A) C-I (B) C-Br (C) C-Cl (D) C-F

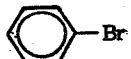



3. 一化合物之分子式為C₄H₈，它有幾種可能的同分異構物？

- (A) 3種 (B) 4種 (C) 5種 (D) 6種

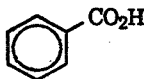
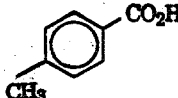
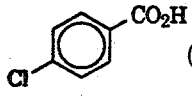
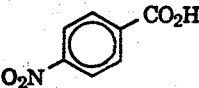
4. 下列那一個化合物具有對掌性異構分子？

- (A) 順-1, 2-二甲基環己烷 (B) 反-1, 2-二甲基環己烷
 (C) 順-1, 4-二甲基環己烷 (D) 反-1, 4-二甲基環己烷

5.  $\xrightarrow{48\% \text{ HBr}}$? 左列反應之主要產物為何？

- (A)  (B)  (C)  (D) 

6. 下列何者的酸性最強？

- (A)  (B)  (C)  (D) 

7. 下列有關銨根離子(NH₄⁺)的敘述，何者錯誤？

- (A) NH₄⁺的形狀為四面體 (B) NH₄⁺的形狀為角錐體
 (C) NH₄⁺的氮原子是以sp³混成軌域與H鍵結

- (D) NH_4^+ 中氮原子的形式電荷 (Formal charge) 是 +1
8. 兩個碳原子間的 σ 鍵 (σ bond) 較 π 鍵強的理由，下列敘述何者錯誤？
- (A) σ 鍵的電子距兩個碳原子核較近
(B) π 鍵的兩個電子距兩個碳原子核較遠
(C) 形成 σ 鍵的兩個軌域 (orbital) 的重疊 (overlap) 較差
(D) 形成 π 鍵的兩個軌域 (orbital) 的重疊 (overlap) 較差
9. 下列離子具有相同的電子數目，比較其大小時，下列的排序中何者正確？
- (A) $\text{I}^- < \text{Te}^{2-} < \text{Ba}^{2+} < \text{Cs}^+$ (B) $\text{Cs}^+ < \text{Ba}^{2+} < \text{Te}^{2-} < \text{I}^-$
(C) $\text{Ba}^{2+} < \text{Te}^{2-} < \text{Cs}^+ < \text{I}^-$ (D) $\text{Te}^{2-} < \text{I}^- < \text{Cs}^+ < \text{Ba}^{2+}$
(E) $\text{Ba}^{2+} < \text{Cs}^+ < \text{I}^- < \text{Te}^{2-}$
10. 在氫原子的結構，下列那一個量子數目的狀況是正確的？
- (A) $n = 0, l = 0, m_l = 0$ (B) $n = 1, l = 1, m_l = 0$
(C) $n = 1, l = 0, m_l = 2$ (D) $n = 2, l = 1, m_l = -1$
11. 鉬 ($^{99}_{42}\text{Mo}$) 的半衰期是 67 小時。當 1.000 毫克的 $^{99}_{42}\text{Mo}$ 經過 335 小時之後，剩下幾毫克？
- (A) 0.031 (B) 0.062 (C) 0.20 (D) 0 (E) 0.4
12. 鈾 - 235 經過十一次衰變之後，最後產物之核子，其質量數為何？
該十一次衰變過程依序為 $\alpha, \beta, \alpha, \beta, \alpha, \alpha, \alpha, \beta, \alpha, \beta$ 。
- (A) 203 (B) 205 (C) 207 (D) 209 (E) 211

題13~15與下列敘述有關

價層電子對相斥模型 (VSEPR) 乃指原子外圍價電子對的相互斥力須降至最低，才能維持其在分子內的穩定結構。藉此模型可預測化合物之幾何結構。例如 BeCl_2 化合物中，Cl 與 Cl 上的價電子對相互遠離，以便降低彼此間的斥力，因此 BeCl_2 的結構是線形。利用這模型，預測下列化合物 (題13~15.) 的結構。

答案由下列選項中，選擇最適當的一項：

- (A) 四面體形 (B) 平面四邊形 (C) 雙角錐形 (D) 八面體形
(E) 角錐形 (F) 線形 (G) 平面三邊形
13. XeF_4
14. I_3^-
15. SF_5^+

貳、計算題：(共 4 大題 55 分)

1. 將 0.154 克之有機酸 RH 溶於 50.0 毫升 (mL) 之水中，然後用 0.100 M NaOH 水溶液滴定。已知需用 20.8 毫升 (mL) 之 NaOH 水溶液始可達到滴定終點 (End Point)。同時，在滴定過程中，當滴入 10.4 毫升 (mL) 之 NaOH 溶液時，該有機酸溶液之 pH 值變為 4.87。(假設在此 pH = 4.87 值下沒有任何離子會水解)。

(1) 計算該有機酸 RH 之分子量及寫出 RH 的分子式 (若分子中只含 C, H, O)。

(4 分)

(2) 計算該有機酸 RH 之解離常數 (K_a)，
$$K_a = \frac{[R^-][H^+]}{[RH]}$$
 (3 分)

(3) 計算滴定終點時溶液之 pH 值 (假設在滴定終點時有的離子會水解，水的解離常數 K_w 為 1.0×10^{-14})。(6 分)

2. 把稀硫酸加到 1.0 克的 A 物質上，直到反應停止，得一無色氣體 B 及幾近無色的溶液，其中含物質 C。

氣體 B 經乾燥後，在 25 °C 時測得 0.38 克，而其在一大氣壓時，體積為 0.211 升。將含 C 物質的溶液稀釋到 100 mL 後進行下列實驗：

(a) 用過錳酸鉀滴定 50 mL 稀釋後的溶液 (含有 C)。當達當量點時用掉 0.0200 M 的過錳酸鉀 43.2 mL。

(b) 稀釋後的溶液加過氧化氫後變成淺黃色，再加氨水得褐色沈澱 D。過濾後再將沈澱物 D 溶於鹽酸中得一黃色溶液 E。在此溶液加入幾滴硫氰酸鉀 (KSCN) 則得暗紅色溶液。

(1) 試判斷上述 A ~ E 各為何物？並寫出各反應物之平衡方程式。(15 分)

(2) 試問 1.0 克的 A 物質是否完全反應？試證你的論點。(5 分)

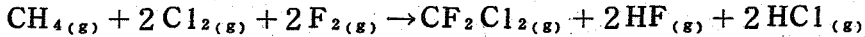
3. 已知 AgBr 在水中的溶解度極低 ($K_{sp} = 5.0 \times 10^{-13}$)，但可因銀氨錯離子 ($Ag(NH_3)_2^+$) 之形成而溶解於氨水溶液中。

(1) 試列出 AgBr 在水中之解離反應平衡式以及濃度積方程式。(3 分)

(2) 試列出 Ag^+ 離子與 NH_3 形成 $Ag(NH_3)_2^+$ 錯離子之反應式，並以 $[Ag^+]$ ， $Ag(NH_3)_2^+$ 以及 $[NH_3]$ 表示該反應之濃度平衡常數 (K_f) ($K_f = 2.0 \times 10^7$) (3 分)

(3) 假設有 0.0100 mol 之 AgBr 恰好可溶於 1.00 L 之氨水溶液中。若氨水的水解反應可忽略，試問該溶液中 NH_3 濃度為何？(6 分)

4. 根據下表的鍵能 (kJ/mol)，求



之反應熱？(10分)

單 鍵	能量 (kJ/mol)	單 鍵	能量 (kJ/mol)
C—H	413	H—F	562
F—Cl	253	H—C	427
C—F	485	F—F	154
C—Cl	339	Cl—Cl	239

二、評分用參考答案

壹、單選題：(共 45 分，每題答對得 3 分，答錯倒扣 1 分)

題號	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
答案	C	A	D	B	B	D	B	C	E	D

題號	11	12	13	14	15					
答案	A	C	B	F	C					

貳、計算題：(共 4 大題 55 分)

注意：寫答次序不拘，但必須寫清楚題號。

1.(1) 設RH的分子量=M，則 $\frac{0.154}{M} = 0.100 \times \frac{20.8}{1000}$

$M = 74.04$ ，因有機酸必含有 $-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix}$ 基，其式量為 45。因此羧基以外

的部分為 $74 - 45 = 29$ ，相當於 C_2H_5 ，故 RH 的分子式為 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ 。

(2) 因滴定到一半時(即 10.4 mL)， $[\text{RH}] = [\text{R}^-]$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{R}^-]}{[\text{RH}]}, \text{pH} = \text{pK}_a \quad 4.87 = \text{pK}_a \quad \therefore \text{K}_a = 1.35 \times 10^{-5}$$

$$(3) \text{K}_b = \frac{[\text{RH}][\text{OH}^-]}{[\text{R}^-]} = \frac{[\text{RH}][\text{OH}^-]}{[\text{R}^-]} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} = \frac{\text{K}_w}{\text{K}_a}$$

$$\frac{\text{K}_w}{\text{K}_a} = \frac{10^{-14}}{1.35 \times 10^{-5}} = 7.41 \times 10^{-10}$$

滴定終點時RNa水解： $R^- + H_2O \rightleftharpoons RH + OH^-$

$$\text{(初)} \quad 2.94 \times 10^{-2} \quad 0 \quad 0$$

$$\text{(平)} \quad 2.94 \times 10^{-2} - y \quad y \quad y$$

$$[R^-] = \frac{\frac{0.154}{74.0}}{(50.0 + 20.8) \times 10^{-3}} = 2.94 \times 10^{-2} M$$

$$K_b = \frac{[RH][OH^-]}{[R^-]}$$

$$7.41 \times 10^{-10} = \frac{y^2}{2.94 \times 10^{-2} - y} \quad (\text{分母的 } y \text{ 可省略})$$

$$y^2 = 7.41 \times 10^{-10} \times 2.94 \times 10^{-2} = 2.18 \times 10^{-11}$$

$$\therefore y = 4.669 \times 10^{-6} = [OH^-]$$

$$pOH = -\log(4.669 \times 10^{-6}) = 6 - 0.669 = 5.33$$

$$\therefore pH = 14 - 5.33 = 8.67 \#$$

2.(1) $pV = \frac{g}{M} RT$

$$M = \frac{g}{pV} RT = \frac{0.38}{1 \times 0.211} \times 0.082 \times 298 = 44 \quad \therefore B = CO_2$$



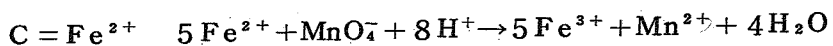
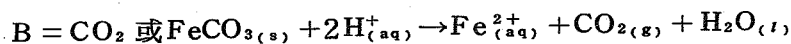
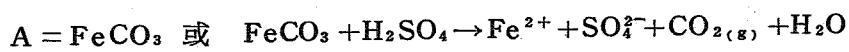
A可能為金屬的碳酸鹽，則在1.0克的A物質中金屬的量為

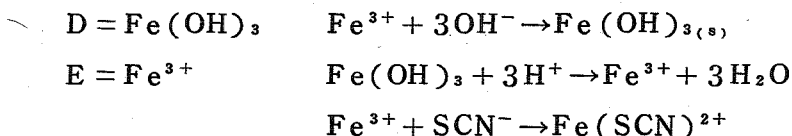
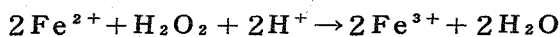
$$1.0 - 0.38 \times \frac{60}{44} = 0.48$$

設金屬的原子量為x或x/n，則

$$\frac{0.48}{x} = \frac{0.38}{44}, \quad x = 55.57$$

查原子量表，知x與Fe的原子量符合，並由題意推測與KSCN反應產生暗紅色溶液符合之故

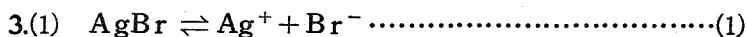




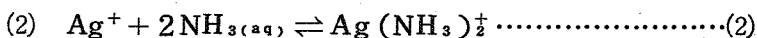
(2) 由題意(a)，過錳酸鉀的滴定知道 Fe^{2+} 的莫耳數與 CO_2 的莫耳數相等。

$$0.0200 \times \frac{43.2}{1000} \times \frac{100}{50} \times 5 = 8.64 \times 10^{-3} = \frac{0.38}{44}$$

故 A 為純的 FeCO_3 ，且在第一步反應完全用光。

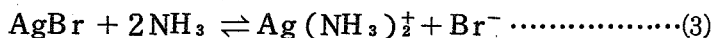


$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] \quad K_{sp} = 5.00 \times 10^{-13}$$



$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} \quad K_f = 2.00 \times 10^7$$

(3) 式(1)+式(2)



$$\text{由式(3)可見：} K = K_{sp} \times K_f = 1.00 \times 10^{-5} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Br}^-]}{[\text{NH}_3]^2}$$

$$\therefore [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{Br}^-] = \frac{0.0100(\text{mol})}{1.00(\text{L})} = 1.00 \times 10^{-2} \text{ M}$$

設溶液中 NH_3 的濃度為 $x \text{ M}$ ，則

$$1.00 \times 10^{-5} = \frac{(1.00 \times 10^{-2})^2}{x^2} \quad x = 3.16 \text{ M}$$

$$\begin{aligned} \text{原氨水溶液中的 } [\text{NH}_3] &= [\text{NH}_3] + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \\ &= 3.16 + 2 \times 0.0100 \\ &= 3.18 \text{ M} \end{aligned}$$

4. $4\text{C}-\text{H} : 4 \times 413 = 1652$	$2\text{C}-\text{F} : 2 \times 485 = 970$
$2\text{C}-\text{Cl} : 2 \times 239 = 478$	$2\text{C}-\text{Cl} : 2 \times 339 = 678$
$2\text{F}-\text{F} : 2 \times 154 = 308$	$2\text{H}-\text{F} : 2 \times 562 = 1124$
<u>2438</u>	$2\text{H}-\text{Cl} : 2 \times 427 = 854$
	<u>3626</u>

$$\Delta H = 2438 - 3626 = -1188 \text{ KJ}$$

★