

第27屆國際化學奧林匹亞競賽試題評析(II)

一 理論筆試一

*黃良平 **陸大榮 +蕭次融 +張一知

*國立臺灣大學化學系

**國立中興大學化學系

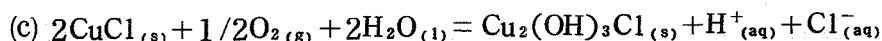
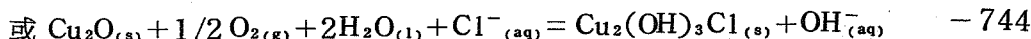
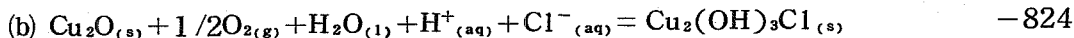
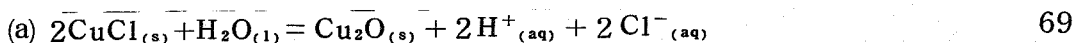
+國立臺灣師範大學化學系

二、理論試題參考答案與給分標準

問題一 (共 18 分)

1. (1.共 7 分)

(i) 化學反應式 (ii) $\frac{\Delta_r G_m^\ominus(298K)}{kJ \cdot mol^{-1}}$



(i) 3 分 (ii) 2 分

(ii) 計算 (稀 HCl 溶液可視為理想溶液)

$$\Delta_r G_m^\ominus(298K) = \Delta_r G_m^\ominus(298K) + 2RT \ln \left[\frac{C_{H^+}}{C_{H^+}^\ominus} \cdot \frac{C_{Cl^-}}{C_{Cl^-}^\ominus} \right] \quad \text{(iii) 2 分}$$

$$= -22.3 \text{ kJ mol}^{-1} < 0$$

A. →

2. (i) 式子: $\ln \frac{k_c(T_2)}{k_c(T_1)} = \frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$ (2.共 5 分)

$$E_a = 34.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(i) 1分+1分

(ii) 全反應級數 = 0 (ii) 1 分

(iii) $r = k_c \theta_{O_2} = \frac{k_c b_{O_2} P_{O_2}}{1 + b_{O_2} P_{O_2}}$; (iii) 2 分

當 $b_{O_2} P_{O_2} \ll 1$, $r = k_c b_{O_2} P_{O_2}$, (一級反應)

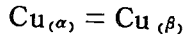
當 $b_{O_2} P_{O_2} \gg 1$, $r = k_c$, (零級反應)

3. (i) (c) $E > 0$ (3.共 3 分)

用於選擇 3(c) 的熱力學關係是

$$\Delta_r G_m = -nFE < 0 \quad \therefore E > 0$$

- (ii) 電池淨反應：



4. $r = 1.30 \times 10^{-10} \text{ m}$ (4.共 3 分)

式子： $a = 2\sqrt{2}r$

$$d = \frac{4(63.5 \times 0.75 + 65.4 \times 0.25) \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{a^3 N_A}$$

$$= 8.51 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$r = 1.30 \times 10^{-10} \text{ m}$$

問題二 (共 20 分)

1. A 1 分

2. $(1.4 \times 10^{-3} \times 0.01) \div [\text{Cl}^-] = 4.9 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$[\text{Cl}^-] = 2.9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad 1 \text{ 分}$$

$$\text{過量} [\text{Cl}^-] = 1.6 \times 10^{-2} - 2.9 \times 10^{-4}$$

$$\cong 1.6 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, \quad 1 \text{ 分}$$

B 2 分

倘若選擇了 Ag_2SO_4 ，則爲了要減低 Cl^- 的干擾， Ag^+ 離子至少

$$1.6 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\frac{1.4 \times 10^{-3} x_1}{(8.0 \times 10^{-3})^{1/2}} = 4.1 \times 10^{-5}, \quad x_1 = \frac{4.1 \times 10^{-5} \times 8.9 \times 10^{-2}}{1.4 \times 10^{-3}} = 0.26\% \quad 1 \text{ 分}$$

若選擇了 AgClO_4

$$\frac{1.4 \times 10^{-3} x_2}{1.6 \times 10^{-2}} = 1.0 \times 10^{-3}, \quad x_2 = \frac{1.0 \times 10^{-3} \times 1.6 \times 10^{-2}}{1.4 \times 10^{-3}} = 1.1\% \quad 1 \text{ 分}$$

\therefore 選擇 Ag_2SO_4

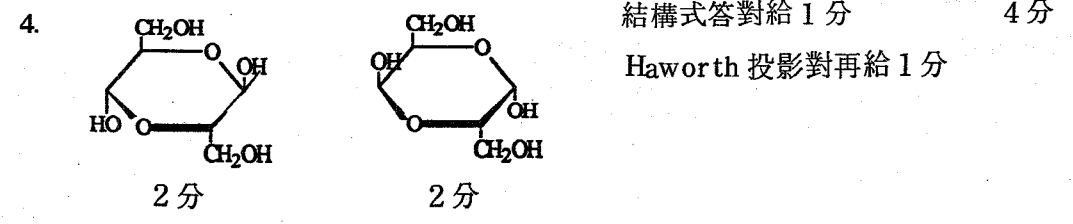
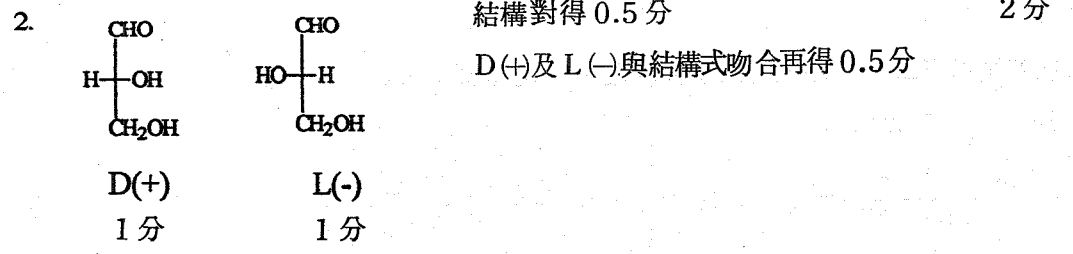
在 1 dm^3 的試樣溶液中必須加 $8.0 \times 10^{-3} \text{ Ag}_2\text{SO}_4$ 1 分

(2.共 7 分)

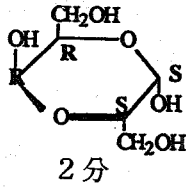
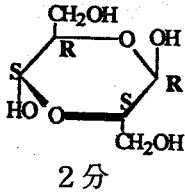
3. $\Delta E = E_2 - E_1 = 0.059 \lg \{ (C_x V_x + C_s V_s) (C_x [V_x + V_s]) \}$ 1分
 $0.03 = 0.059 \lg [(25.00 C_x + 0.10) \div (26.00 \times C_x)]$ 1分
 $C_x = 1.7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 1分
 (3.共 3分)

4. $\text{pH} = 4.4$ 1分
 $(1.4 \times 10^{-3} \times x) \div 1.6 \times 10^{-2} = 2.7 \times 10^{-3}$ 2分
 $x = 3.1 \% > 1 \%$ 1分
 $(1.4 \times 10^{-3} \times 0.01) \div [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 2.7 \times 10^{-3}$ 1分
 $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 5.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 1分
 $1.6 \times 10^{-2} - 5.2 \times 10^{-3} = 1.08 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 1分
 $\{[\text{H}^+] \times 5.2 \times 10^{-3}\} \div (1.08 \times 10^{-2}) = 2.2 \times 10^{-5}$ 1分
 $[\text{H}^+] = 4.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 1分
 $\text{pH} = 4.4$ 1分
 (4.共 9分)

問題三 (共 15 分)



5.



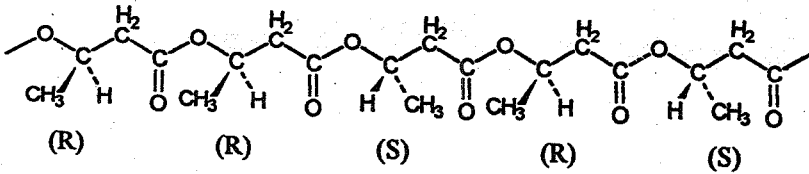
結構式不對，但 R, S - 4分
組態答對即可給分

※考試期間因無法找到“羥”字，故皆以“氫氧”代替。所以凡是當時翻成“氫氧基”的均應改為“羥基”，同樣“酮基”應改為“羰基”。

問題四 (共 16 分)

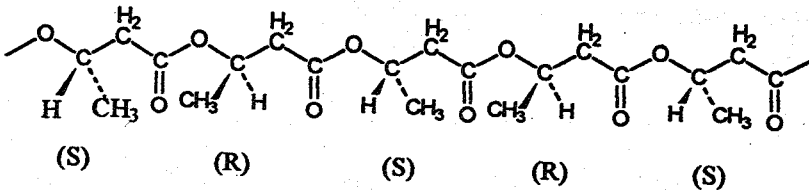
1. 無規聚合 PHB :

4分

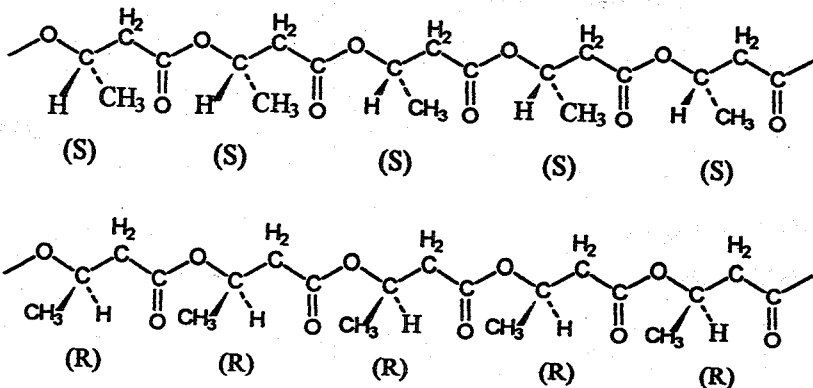


其他任何無規則性的 R- 及 S- 組態的排列方式均為正確答案，例如：
RSRRS, SRSSR, SSRRR 等等。

交替聚合 PHB :

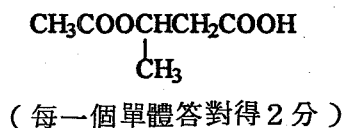


等向聚合 PHBs :

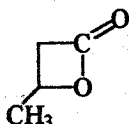


↓ 聚合物類型答對，每題 0.5 分
 $0.5 \times 4 + 0.5 \times 4 = 4$ 分
 ↑ (ref. Preparatory Problem 52)
 R, S- 組態答對，每題給 0.5 分

2. 單體 1



單體 2



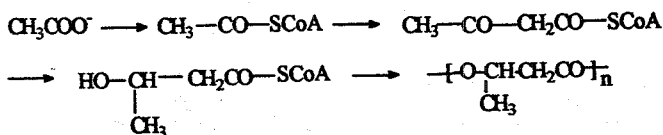
(Ref. Preparatory Problem 52)

4 分

附註：我國代表隊的答案 及 在向大會說明後給 1.5 分。

2 分

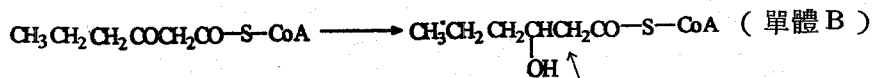
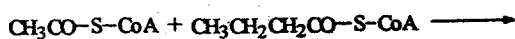
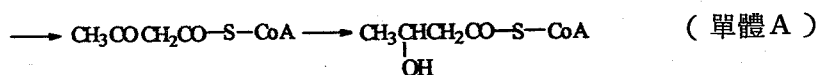
3. 每一個步驟對得 1 分。



4 分

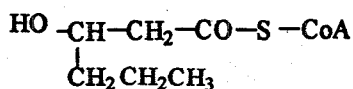
4. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO-S-CoA} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CO-S-CoA}$

4 分

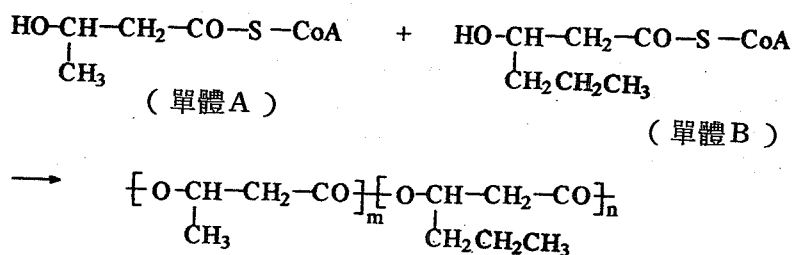


輔酶 A 活化之 3- 羟基戊酸單體

此單體亦可以下列方式表示：



以上兩個單體 (單體 A 及單體 B) 共同聚合即會生成最後之共聚物：



(Ref. Preparatory Problem 52 and 55)

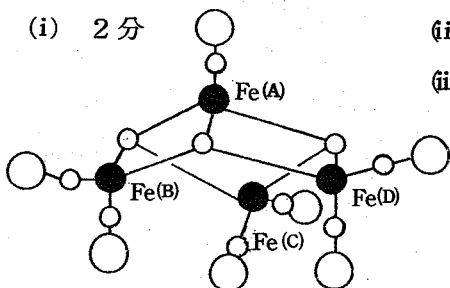
問題五 (共 18 分)

1. NO 的 LUMO 爲 π^* ，它的電子自旋爲 \uparrow 或 \downarrow 。
HOMO 爲 π^* 。 1+1+1=3分

2. B 1分

3. B 2分

4. (i) 2分 (ii) 0.5分×4 Fe(A)+1, Fe(B)-1, -1, -1
(iii) 0.5分×4 Fe(A): d^7 , Fe(B)=Fe(C)=Fe(D) = d^9



4.(i) 2分(ii)共2分(iii)共2分

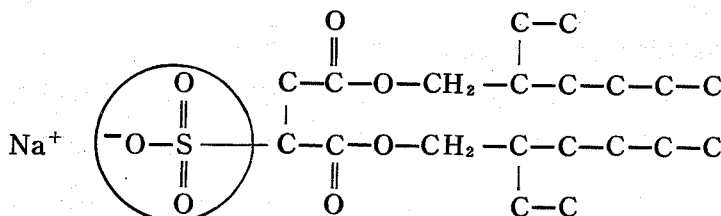
5. (i) $\begin{array}{c} \text{ON} \quad \text{S} \quad \text{NO} \\ \diagdown \quad / \quad \diagdown \\ \text{Fe} \quad \text{Fe} \\ / \quad \diagdown \quad / \\ \text{ON} \quad \text{S} \quad \text{NO} \end{array}$ 2分

(ii) Fe(-1), Fe(-1) 1+1=2分

(iii) A; n=0 1+1=2分

問題六 (共 14 分)

1. (i) AOT 的分子結構，(親水端 1 分，疏水端 1 分)

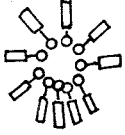


(ii) B

1分

2. (i)

(ii) H_2O , Na^+



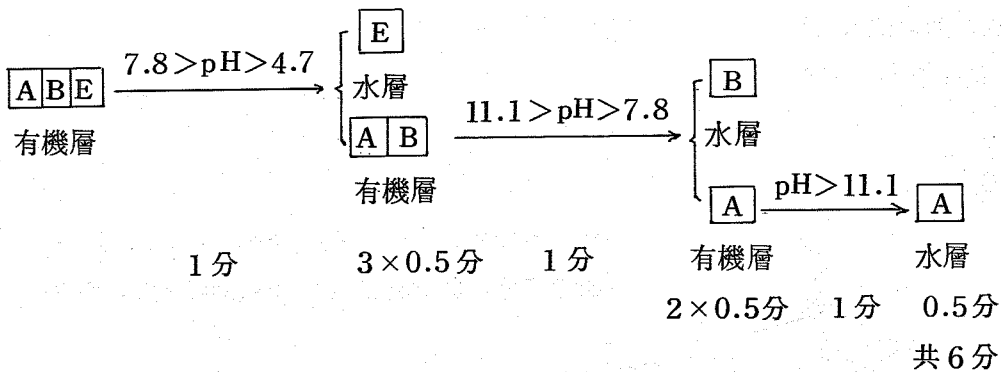
1分

1分

3. A, B, E

1+1+1=3分

4. 在下圖中的空格內，填入蛋白質的代號，再在箭頭上方標明分離條件。



三、試題評析

第一題 本題第一部份及第二部份主要是以銅生鏽的反應為主幹，在題目中首先假設兩種可能的化學反應途徑，一為氧化亞銅 (Cu_2O) 的氧化 (A)，另為氯化亞銅 ($CuCl$) 的氧化 (B)。第一部份計算反應路徑 (A) 的吉布士自由能，並利用熱力學中，自由能與平衡常數的關係來分析此反應路徑在某一條件下自發形成的方向。第二部份則以動力學的問題為主，先利用阿瑞尼士方程式，由不同溫度下的速率常數，計算反應路徑 (B) 的活化能，再由反應機構的推測，決定出反應級數和反應速率式；其中本部份較難的地方，在於機構中包括氧分子吸附在氯化亞銅表面的反應，並且它是反應路徑 (B) 的速率決定步驟，即反應速率和吸附覆蓋率成正比 (在單層吸附的假設下利用蘭牟而覆蓋等溫式可得吸附覆蓋率)；求得速率式後再進一步決定於何種特殊條件下可化簡成一級或零級反應。第三部份使用熱力學中兩銅片亂度不同的關係 (因為經鎚打後的銅片，

其整齊的晶格排被破壞，會有較大的亂度），使得電子會由亂度較小的銅片轉移到亂度較大的銅片上，因而產生電動勢。最後一個部份則是單純由晶格排列的情形和密度，求出品格中各種原子的平均半徑。

綜觀全題以銅的相關物理化學問題串接，包括熱力學、動力學、電化學及結晶學，游走過各個基本的物化知識，使參試者對物理化學的觀念有更結實的連接。

本題與下列預備題有關 2, 5, 38-47。

第二題 本題屬於分析化學，以要掌握乳漿的品質為主題，使用離子選擇電極來監視乳漿中的 NO_3^- 離子濃度，問題很實際而活潑，只可惜我們的學生對此題相當陌生，得分率不高，平均只有 48.75%，在題內配分 20 分中，只有一位學生得 15 分，其餘三位均只得 8 分，在理論筆試六大題中得分率最低的一題。試題內容與選擇電極、選擇係數、校準曲線、干擾離子、離子濃度、pH 值、誤差等，在預備題的 21-32 題與本題有關。

第三題 主要是考學生對立體化學的瞭解，題目屬中等難度，而與預備題中的 11-20 題有關，因此在訓練時亦教過類似題型的題目。我國代表隊在此題目上的表現欠佳（見下表得分細目），其原因在於：

- (1) 學生對二聚體的結構推斷錯誤（葉國良、林奇旺）導致爾後的小題丟分。
- (2) 學生對立體觀念仍未能徹底瞭解以至於未能畫出具對稱中心的兩個結構。

試題 學生	第 三 題					第 四 題			
	2 分	2 分	3 分	4 分	4 分	4 分	4 分	4 分	4 分
銀 (2)	2	2	1	4	4	4	3.5	3	3
銀 (1)	2	2	3	2	1	4	3.5	4	2
銅	2	2	0	2	0	4	2	4	0
銀 (3)	2	2	3	2	3	4	2	4	1

第四題 屬高分子及生化兩者合併之題目，屬高難度之題目，與預備題中的下列問題有關：33-36, 52, 54 與 55。

- (1) 學生丟分主要在生化的部份，此部份爾後應再加強。
- (2) 學生之推理能力亦應再多加訓練方能應付此種需由照結果依邏輯來判斷反

應過程(反應機構)的題目。

第五題 是一題結合無機和生化的題目，雖然題目中有許多和生化有關的反應和用途，但基本上的作答只需要無機方面的知識，我們的學生此題目答的並不好，主要是在於對Fe-S化合物中的鐵的氧化數不會計算，所以失掉了此大題中的6分，而此大題四位選手的成績都差不多，除了鐵的氧化數，其餘的問題幾乎都全對，本題以高中生所學的化學而言是屬於難度較高的題目*，在預備題中與本題有關的問題是3, 4, 8, 9, 56與57題。

第六題 又是一題和生化有關的題目，與預備題中的第10與48題有關，但此題是和微胞在分離上的運用結合而出的，我們的學生此題都回答得非常好，吳同學在此題上得到滿分，是在4位選手中唯一的一位在這一題中得到滿分。此題主要是考蛋白質的PI值的運用，在中性時可被微胞萃取到有機層中再調整pH值使蛋白質帶電，而回到水層。

★

* 但若選手們知道Fe-S化合物中的S為-2價的話，再不慌亂，慢慢推測，應該也可以得到正確答案，可能是因為試題較長，選手們心裡壓力太大，所以反而表現失常。

主編的話

彭育才

自本期起遵照本刊指委會之建議，將底封面之中文目錄改為英文。既可避免重複，又可增強服務讀者。再者，自本期起凡學術研究及原創性論文，均印註收稿日期及中英文摘要，本期選載林陳涌教授有關自然科實驗教學之探討一文，內容精闢，不可不讀。科學教室為本刊尚待加強之園地，原選定食品添加劑、犀牛、地科教育等三篇，因篇幅所限。食品添加劑延至下期刊出為憾。本期有關評量及國際數理科奧賽，雖均為上期之續文，但內容皆為教師最感興趣部分。物理疑難問題討論，沈教授答復簡明，達解惑之功。最後為本刊指委會會議紀錄，可看出本刊未來之導向，本擬在九月號刊出，皆因稿擠稽延至今，方與讀者見面。

★