

1994年第26屆國際化學奧林匹亞競賽 試題評析(二)

陸天堯
臺灣大學化學系
邱紀良
國立清華大學化學系
翁春和 蕭次融
國立臺灣師範大學化學系

貳、理論競試

今年的 IChO 理論試題共有八大題，可分為分析化學、無機化學、有機化學、物理化學的四個部門，每一部門各有二大題（試題見附錄三）。每一大題均由命題委員會（Scientific Board）的教授命題，並提議各該題的題內配分。今年的大會在裁判會議之前，安排分題小組討論會，因此在全體裁判會議以確定試題與配分時，減少了許多討論與爭議，省時不少。這是與往年，試題討論到晚上還不能確定的情形不同，可說是一大改進，尤其給需要翻譯試題的國家一大便利。理論筆試八大題，共占總成績 100 分中的 60 分。各部門所占的分數為分析化學兩大題分別為 8 分與 6 分共 14 分，而無機（9、8）、有機（8、9）、物化（5、7）。其中物化兩題總共只有 12 分，比其他部門的分數為少的原因是原試題（問題 7）是較難的熱力學，經裁判會議，決議刪去了較難的一部分，結果難度大減，而份量也因此減了不少，導致配分只有 5 分。其實，在八個試題中，我們的學生，對這一大題（問題 7）的表現最佳，得分率平均為 92.5%，且有兩位得滿分，惜占分太少，滿分只有 5 分。茲將理論筆試逐題分述如下。

問題 1（分析化學，解離平衡）

本題是理論性的計算題，因其與生活有關，顯得引人注目而有趣的問題。最主要的概念是在水溶液中電解質的解離平衡，包括 K_a 與 K_{sp} 。人體運動時，其血液的 pH 值，因肌肉的劇烈活動（新陳代謝）後產生的乳酸，會由正常的 7.40 降為 7.00，但會因碳酸氫根與碳酸根等離子的作用（緩衝）而維持於幾近正常狀態。這是大一普通化學課本所提及的，但是學生若能分析題意，看出這是水溶液中弱電解質或難溶鹽之解離平衡問題，則高中生也應能解題。我們的學生四位的平均得分率為 84.7%，還算可以，但只有羅東高中的邱同學一人得滿分，其他三位都在運算方面犯有小錯，尤其 10 的指數

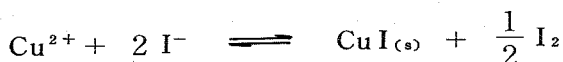
寫錯，可說是異常，或許是緊張所致。

問題 2 (分析化學，氮的定量)

本題是以 Kjeldahl 法定量有機物質含氮量的標準方法，因此也可以說是實驗題。氮的定量雖在大二的定量分析要實際操作，但在我國的高中化學課程中未曾介紹，不過因試題中對 Kjeldahl 法有相當詳細的說明，學生由此可了解整個定量氮的過程，有助於解題。我們的學生在這一題的表現相當好，得分率平均 89.2%，是八題中第二好的，但是也只有邱同學一人得滿分，而最可惜的是戴同學，在要繪滴定曲線的四個運算全錯，得分最低（見本刊前期 49 頁，表 1）。

問題 3 (無機化學，結構、反應、分析)

本題可以說是很典型的無機化學，共有(a)~(f)的6個子題，而又可分成兩大部分：(a)與(b)屬於化合物的電子結構與分子的幾何形狀，而(c)~(f)係一含有硫（單一）的未知物，經由分析（定性與定量）以決定其化學式。其題內的配分為(a)與(b)各 5 點，而(c)~(f)共 16.5 點，但問題 3 在整個競試的成績 100 分中只占 9 分。結構部分比較簡單，我們的學生幾乎都得滿分，但未知物的分析部分屬於綜合性的比較複雜。由(c)到(f)各個子題是相關的，這種題目在我國的高中化學比較少見，而且該未知化合物為 SOClBr ，更是少提到的，尤其是這一類化合物的化學反應。不過，聰明的孩子，從子題(f)的第二句話：「如果你無法判斷該化合物的化學式，請寫出 SOClF 與水反應的方程式」，應可體會到該化合物可能與 SOClF 相關或相似而予以倒推解出試題。我們的學生中最為可惜的是蘇同學，在這一部分（化學反應）失分最多。雖然銅的反應：



是分析礦石中銅的含量的標準反應，且在今年的準備題（問題 15）出現過，但他寫錯了。這一題的題內配分為 26.5 分，而他失去了 10 分。在理論筆試部分，蘇同學的成績是四個之中最低者，不然以他的實驗部分優異的表現，31 高分，獲取金牌應綽綽有餘（只與金牌相差 3.211 分）。像這一題的(c)~(f)部分，這種綜合性問題的解題策略，應是融滙貫通題意，先讀通整個試題，才可着手解題。子題(c)與(d)應該對應著看，其中較難的是(iii)以 NH_3 將 pH 值調至 7 後，再加入 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的用意，以及(V)加入 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 於該含硫化合物的水解產物中的用意。其實前者是為了檢驗 F^- 離子，而後者是為了檢驗碘離子，以驗證未知物是否含有碘。

問題4 (無機化學, 結構、反應、熱力學)

這一題是有關「鉑」的化合物, 高中生不熟悉。試題很長, 也是綜合性的問題, 共有11個子題(a)~(k), 其中有5子題7個選擇, 選項2至5不等。題內配分共有21點, 但在整個競試中所占的成績, 只有100分中的8分。我們的學生在這一題的表現並不好, 得分率平均只有70.8%, 是八大題中, 得分率次低者。本題包括典型的化學熱力學, ΔH 、 ΔS 、 ΔG 、 K_p , 由這些數據判斷反應之進行, 同分異構物之穩定性等。我們的學生應用這些熱力學的概念, 還算蠻清楚, 不過處於那種「競試」的心態, 不免運算失常, 例如邱同學將 $\ln 1$ 等於1來計算, 結果當然是錯誤的。鉑的化合物高中生雖比較陌生, 但試題中都有相當充分的說明, 以學生的化學知識背景, 可以讀得通並解題。例如子題(g), 由存有同分異構物之事實來判斷 $Pt(NH_3)_2Cl_2$ 應該具有那一種幾何形狀, 我們的學生四個都答對(平面), 至於子題(h), 由熱力學數據以判斷上述化合物之順式或反式比較安定的判斷, 也只有蘇同學一個人答錯。本試題較難, 得分率70.8%可說是很不錯的, 倘若將這一題給國內大一修讀普通化學的學生考考看, 不知得分率會多高, 是一個值得一試的問題。

問題5 (有機化學, 命名、異構物、結構、性質、光譜)

本題是八大題中惟一全部為五選一的選擇題, 共有8個子題(a)~(h), 題內配分共有10點並未平均分配於各子題。子題(c)判斷化合物的偶極矩, 與子題(f)判斷光學活性化合物的立體組態, 這兩個子題配分各為2點, 其餘6個子題各1點, 但本題在整個競試中所占成績為百分之8。這一大題, 我們的學生出乎意外地表現不佳, 得分率平均只有65.0%, 是八大題中得分率最低的一題。子題(b)判斷 C_5H_{10} 飽和碳氫化合物有幾個異構物(包括立體異構物在內), 答案是7個, 但是我們的學生四位都答錯, 兩位答5個, 兩位答6個。另外一題表現不理想的是子題(h), 判別5個IR光譜圖, 以決定那一個與苯甲醛的結構相符。我們的學生只有蘇同學一人答對, 雖然IR光譜的判讀, 在今年的準備題(問題52與53)出現, 並且以相當類似的技巧可以判讀競試的問題, 但是我們的學生選錯了答案, 只是一小小的錯誤嗎? 對國內的高中生而言, 有機化學是相當陌生的, 今年的IChO有機化學試題仍然在大二程度, 子題(f)光學活性化合物的立體組態的判別, 我們的學生只有一人答錯, 表現相當不錯, 其他諸如(c)偶極矩、(d)結構異構物、(g)碳陽離子的穩定性等的判別, 我們的學生四個都答對, 高中生能有如此表現應可安慰輔導的教授。

問題6 (有機化學, 反應、分析、結構)

這是很典型的有機化學 IChO 試題, 題內配分 18 點, 而在整個競賽成績中占百分之 9, 算是筆試題中占分比率最高者之一。問題主要的是由一光學活性化合物 $A(C_{12}H_{16}O)$, 經一連串的有機反應, 最後得到化合物 $F(C_6H_8O_4)$, 而要由各步所得化合物的光譜數據與一些檢驗反應, 求化合物 A 至 F 的六種化合物的結構, 並繪出化合物 C 的 R- 組態結構以費雪投影結構 (Fischer projection formula) 表示此化合物是 D 還是 L 組態。反應包括有機物的臭氧化、硝基化、二硝基苯肼反應、碘仿反應、多倫試劑反應。這些反應我國高中生並不很熟悉 (後二者在高中化學第四冊課本與實驗手冊均有), 但經由輔導教授的指點, 學生們都能體會其在有機反應的重要性。我們的學生在這一題的表現極佳, 得分率高達 88.9%, 且有兩位, 邱與尹同學得滿分。

問題7 (物理化學, 熱力學)

本試題屬於典型的熱力學 IChO 試題, 原試題甚為完整, 但在裁判會議時, 被刪去了重要的一部分, 結果只剩下熱力學第一定律與卡諾 (Carnot) 循環而已。在今年的準備題 (問題 19~24) 有類似的問題。我們的學生在這一題的表現最佳, 得分率平均高達 92.5%, 且有兩位 (蘇與戴) 同學得滿分。雖然得分率如此高, 但未如輔導教授所預期的全得滿分, 不免有點失望。細查答案卷, 邱同學在運算時將對數內的 20 誤寫為 2, 而尹同學的答案有效數多寫了一位, 均遭扣分。這些不小心的錯誤, 在國內的教學, 平常不太注意, 因此學生沒有養成解題的良好習慣所致, 值得從事教學的教師們注意。

問題8 (物理化學, 放射化學、反應速率)

這一題是同位素 ^{238}U 核種的衰變終至穩定的 ^{206}Pb 的經過, 計算其 α -decay 與 β -decay 等相關的問題。在我國的高中化學, 完全沒有放射化學這一類的教材, 不過在今年的 IChO 準備題中有相當份量的問題 (問題 43~46)。因此我們的學生並不陌生有關核化的問題, 得分率平均為 84.7%, 但是沒有一位得滿分。細查考卷, 共同的缺點是未能「慎思而後動筆」。一般的計算題, 即使要寫計算過程也只要寫(1)所依據的式子, (2)代入數據, (3)運算結果, (4)寫答 (數值與單位) 即可, 不需要把每一步的運算結果寫下, 費時而不簡要。我們四位同學在大會所印製的答案紙上都不夠寫, 密密麻麻地擠寫在一起, 不知浪費了多少時間, 且導致錯誤, 真可惜。

參、感 想

1. 本屆IChO，我們的學生四名都相當盡力，在賽前所肩負的使命感以及競賽的壓力很難於想像。本屆團體總平均73.098，雖位在排名第八，僅差第五位的新加坡只有1.688分，但是新加坡得兩面金牌，而我們在總共18面金牌中一面也沒得到。這是事實，細究其原因，本屆四名學生整題完全答對得滿分的題數比往年少了許多所致。因此要加強輔導解題策略與綜合性的思考方式。
2. 準備題的答案絕不可事先給學生，應讓學生先解題，輔導時，討論學生的解題策略，詳查學生寫答方式後始可逐題給答，如此才能達到準備題的真正用意。
3. 輔導期間要養成學生自動學習，授課不需太多、太廣、太深。超前教了大二、大三的教材反而增加學生賽前的壓力，對於將來進了大學以後的學習，不見得會有多大益處。
4. 國內IChO初選宜提早如新加坡，高二過後的暑假初公布國內競賽準備題，讓學生自習，在暑假末舉辦國內IChO初選如西德。初選入圍的學生到大學預修普通化學並給予IChO的準備題加以輔導。
5. 通過初選的學生，宜輔導其經「推薦甄選」方案進入大學，免其升學準備與聯考壓力。
6. 我國第一次參加IChO的學生已要升大三，應追蹤研究其在大學的學習情況與各項表現，並從教育的觀點檢討整個輔導計畫。
7. 應考慮總有一天（不久的將來）我們要主辦IChO，因此我們要儲備人才，了解IChO的運作。可考慮先從組織命題委員會（Scientific board）開始。明年（1995年）的IChO準備題，主辦單位（大陸）已發，我們分請教授翻譯的同時，也請其為國內選拔賽命題，並將其翻成英文，以便明年帶至IChO大會交換。今年在挪威，IChO大會第一次正式邀請各參與國交換各國IChO選拔賽試卷，已有二十多國參與此項活動。
8. 明年的IChO，很可能會有與中國醫藥有關的試題。
9. 明年大陸主辦IChO，我們要如何因應，應早設法。
10. 賽後的遊學宜考慮縮短旅程。

附錄三 第 26 屆國際化學奧林匹亞競賽

理論試題

1. 在監考老師宣佈 “ Start ” 的口令後，才可開始作答。
2. 在每張答案紙的上端寫上考生自己的號碼和國籍。
3. 所有的答案必須寫在大會所提供的答案紙上，並且必須寫在指定的答題位置。
如有絕對必要時，可請大會提供額外的紙張。

絕對不可在答案紙的背面作答。

Atomic masses :

			各題配分	
			問題	配分
Ag :	107.87	problem 3	1	8
Br :	79.71	problem 3	2	6
C :	12.01	problem 2	3	9
Cl :	35.45	problem 3	4	8
F :	19.00	problem 3	5	8
H :	1.01	problem 2	6	9
I :	126.90	problem 3	7	5
K :	39.10	problem 8	8	7
N :	14.01	problem 2 and 3		
O :	16.00	problem 2 and 3		
S :	32.06	problem 3		

問題 1

肌肉經劇烈活動（新陳代謝）後產生乳酸（Lactic acid），而血液中的碳酸氫根離子（ HCO_3^- ）會中和乳酸，此現象可經由下列計算描述之。在本題將乳酸簡寫成 HL，乳酸是單質子酸，其酸解離常數為 $K_{\text{HL}} = 1.4 \times 10^{-4}$ 。

碳酸的酸解離常數為： $K_{a1} = 4.5 \times 10^{-7}$ 和 $K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$ 。

反應中，所有的二氧化碳保持於溶解狀態。

- (a) 試計算 $3.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ 的 HL 水溶液的 pH 值。
- (b) 試計算乳酸與碳酸氫根離子反應的平衡常數。

- (c) 將 3.00×10^{-3} 莫耳的乳酸加入於 1.00 L 的 0.024M 的 NaHCO_3 溶液中 (假設體積不變且完全中和)
- (i) 計算在尚未加入 HL 之前, NaHCO_3 溶液的 pH 值。
- (ii) 計算在加入 HL 之後, 溶液的 pH 值。
- (d) 運動時, 人體血液的 pH 值因乳酸的形成, 會由 7.40 改變為 7.00。若以 $\text{pH}=7.40$ 且 $[\text{HCO}_3^-]=0.022\text{M}$ 的水溶液代表血液, 試計算於 1.00 L 的血液溶液 ($\text{pH}=7.4$) 要加入多少莫耳的乳酸後, 溶液的 pH 值才會變為 7.00?
- (e) 經測量, 得知飽和 CaCO_3 水溶液的 pH 值為 9.95。試計算 CaCO_3 在水中的溶解度。並證明其經由計算所得的溶解度積 (K_{sp}) 為 5×10^{-9} 。
- (f) 血液中含有鈣。試計算題(d)的溶液 ($\text{pH}=7.40$, $[\text{HCO}_3^-]=0.022\text{M}$) 中, “自由”鈣離子的最大濃度。

問題 2

吾人常以 Kjeldahl 法測定農業用料中的含氮量。此方法先將樣品以熱硫酸處理, 使樣品中的氮轉變成銨根離子。再加入氫氧化鈉, 使銨根離子變為氨, 以蒸餾法將氨蒸餾至已知濃度和體積的鹽酸中, 最後以氫氧化鈉標準溶液反滴定溶液中過量的鹽酸, 以決定樣品中的含氮量。

- (a) 0.2515 g 的小麥樣品以硫酸處理, 並加入氫氧化鈉, 再將氨氣蒸餾至 50.00 mL 的 0.1010M 的鹽酸中, 過量的鹽酸以 0.1050M 的氫氧化鈉反滴定, 氫氧化鈉溶液共用去 19.30 mL。試計算樣品中氮的重量百分比濃度。
- (b) 進行反滴定时, 分別計算加入 0 mL、9.65 mL、19.30 mL 和 28.95 mL 的氫氧化鈉溶液後, 所得溶液的 pH 值。銨根離子的酸解離常數 K_a 為 5.7×10^{-10} 。
- (c) 根據(b)的計算結果, 繪出滴定曲線。
- (d) 請寫出可用在上述反滴定的指示劑變色範圍 (以 pH 值範圍表示)。
- (e) Kjeldahl 法也可用來測定胺基酸的分子量, 某一天然的胺基酸 0.2345 g, 以 Kjeldahl 法處理, 將產生的氨氣蒸餾, 通入 50.00 mL 的 0.1010M 的鹽酸中, 反滴定时共用去 17.50 mL 的 0.1050M 的氫氧化鈉溶液。若每個胺基酸分子含有一個氮或二個氮時, 分別計算胺基酸的分子量。

問題 3

硫可與氧和鹵素形成多種不同的化合物（硫為此化合物的中心原子），這些化合物主要以分子狀態存在，其中很多化合物很容易在水中水解。

- (a) 寫出 SCl_2 、 SO_3 、 SO_2ClF 、 SF_4 和 SBrF_5 的路易士電子點結構。
- (b) 繪出(a)中 5 個分子的幾何形狀。
- (c) 有一含單硫原子的化合物，其內含有氧及一種或數種的下列元素—F、Cl、Br 和 I。此化合物可與水發生完全的水解反應，反應時並無氧化還原反應產生，且所有的水解產物均能溶於水中。將此水解後的稀薄溶液分成幾個分開的小部份，分別加入一系列 0.1 M 試劑的溶液以進行分析。

試問下列的測試可以鑑定何種離子（以離子的化學式作答）。

- (i) 加 HNO_3 和 AgNO_3 。
- (ii) 加 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 。
- (iii) 以 NH_3 將 pH 值調至 7 後，再加入 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 。

寫出下列測試中所有可能產生的反應方程式。

- (iv) 加入 KMnO_4 於該含硫化合物的酸性溶液中，再加入 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 。
- (v) 加入 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 於該含硫化合物的水解產物中。
- (d) 該化合物水解後的溶液，經題(c)所提各項測試後，其結果分別如下：

- (i) 產生淡黃色的沉澱。
- (ii) 無任何沉澱產生。
- (iii) 無可見的反應產生。
- (iv) 過錳酸根的顏色消失，當加入 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 時產生白色沉澱。
- (v) 無沉澱產生。

由上述的測試結果，寫出該化合物所有可能的化學式。

- (e) 最後，再做一個簡單的定量分析，步驟及結果如下：

稱取 7.190 克的該化合物，將其溶於水中，而配成 250.0 cm^3 的溶液，取出其中的 25.00 cm^3 溶液，加入硝酸及足夠的 AgNO_3 使沉澱反應完全。該沉澱經清洗和乾燥後，稱其質量為 1.452 g。

請決定該化合物的化學式。

- (f) 寫出該化合物與水反應的反應方程式。如果你無法判斷該化合物的化學式，請寫

出 SOClF 與水反應的方程式。

(未完待續)

問題 4

氧化鉑(IV)(Platinum(IV) oxide)在自然界中並不存在,但可在實驗室中製備。固態的氧化鉑(IV)在 650°C 時與一大氣壓($=1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$)的氧氣及鉑金屬達成平衡。

(a) 上述敘述暗示在我們目前所知的礦石形成之初,地球曾經處於下列那一種狀況?

請在正確的號碼格內打 $\times$ 。

- (1) $P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$, $T = 650^\circ\text{C}$;
- (2) $P(\text{O}_2) < 1 \text{ atm}$, $T < 650^\circ\text{C}$;
- (3) $P(\text{O}_2) > 1 \text{ atm}$, $T < 650^\circ\text{C}$;
- (4) $P(\text{O}_2) < 1 \text{ atm}$, $T > 650^\circ\text{C}$;
- (5) $P(\text{O}_2) > 1 \text{ atm}$, $T > 650^\circ\text{C}$ 。

在答案紙上選出(1)至(5)中最可能的答案。注意只能單選。

(b) 在 1 atm 的氧氣及 650°C 之下,形成 (formation) 氧化鉑(IV) 的反應的 ΔG 及 K_p 的值各是多少?

氧化鉑(IV)的製備過程包含了將一個含有六氯鉑(IV)(hexachloroplatinate(IV))離子及碳酸鈉的溶液煮沸。在此過程中,有 $\text{PtO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 生成,而此物可經由接下來的過濾及熱處理步驟而轉變成氧化鉑(IV)。以下我們假設 $n=4$ 。

$\text{PtO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 又可看成是 $\text{Pt}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 可溶於酸及強鹼。

(c) 根據上述步驟,寫出製備氧化鉑(IV)的方程式並平衡之。

(d) 寫出 $\text{PtO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶於鹽酸及氫氧化鈉溶液的兩個方程式並平衡之。

在自然界中,鉑主要以金屬型態存在(與其他貴金屬形成混合物或合金)。鉑溶於王水(Aqua regia)生成六氯鉑(IV)離子。王水是一種濃鹽酸與濃硝酸以三比一的比率混合所得的溶液。其中可產生氯化亞硝基(nitrosyl chloride, NOCl)及氯原子。據信氯原子就是那會溶解金屬的活性成分。

六氯鉑(IV)離子可轉成二銨六氯鉑(IV)而沉澱。將此沉澱熱分解,可得鉑粉及一些氣態產物。

(e) 寫出王水的生成方程式及其與鉑反應的方程式並平衡之。

(f) 寫出在高溫下二銨六氯鉑(IV)的熱分解方程式並平衡之。

由二銨六氯鉑(IV)可製得 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ，此物存在有兩種形式：

順式(cis form) ($\Delta H_f^\circ = -467.4 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G_f^\circ = -228.7 \text{ kJ/mol}$) 及

反式(trans form) ($\Delta H_f^\circ = -480.3 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G_f^\circ = -222.8 \text{ kJ/mol}$)。

(g) 存有同分異構物之事實顯示 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 為具下列那一種幾何形狀之分子？

- (1)線型 (2)平面 (3)四面體 (4)八面體

在答案紙上，由(1)至(4)中圈選出一個最適答案。

(h) 在熱力學上，下列那一種型態較為安定？

- (1)順式 (2)反式

在新式汽車裡，鉑用來當作催化觸媒用。

在觸媒裡，一氧化碳 ($\Delta H_f^\circ = -110.5 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G_f^\circ = -137.3 \text{ kJ/mol}$) 與氧反應生成二氧化碳 ($\Delta H_f^\circ = -393.5 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G_f^\circ = -394.4 \text{ kJ/mol}$)。

(i) 在 25°C 時，此反應是自發反應嗎？ (1)是 (2)否

此反應屬於那一種？ (1)吸熱反應 (2)放熱反應

寫出計算此反應之 ΔS° ，並判斷此反應之熵(entropy)會如何？

- (1)增加 (2)減少

(j) 針對此反應，試導出平衡常數與溫度的依存關係式。

催化的總反應是較簡單的，但其反應機構(reaction mechanism)卻很複雜，有許多反應步驟，又因其特殊的連鎖反應性質，使其反應路徑難以控制。以鉑為觸媒，其主要反應步驟為：

(i) 一氧化碳的吸附及氧氣分子的吸附及分解 ($\Delta H = -259 \text{ kJ per mol CO} + \text{O}$)

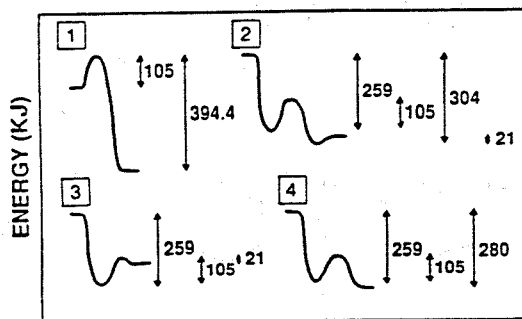
(ii) 它們的活化 ($105 \text{ kJ per mol CO} + \text{O}$) 以及

(iii) 其反應成為二氧化碳。而此又能行脫附反應

($\Delta H = 21 \text{ kJ per mol CO}_2$)。

鉑催化一氧化碳成為二氧化碳的氧化反應，可用右面一維的反應能量圖表示之。

(k) 在答案紙上圈選出一個正確圖形的號碼。



問題 5(各題都是五選一)

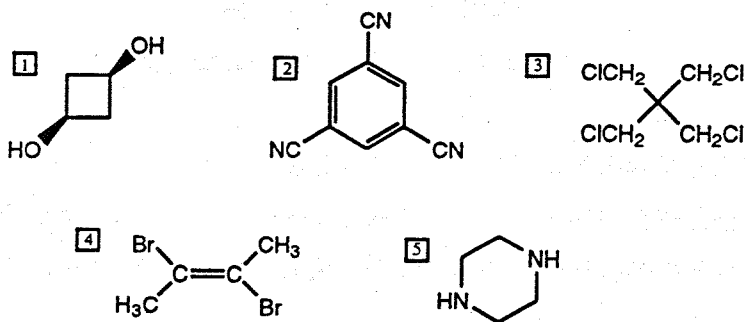
(a) 下面何者為化合物 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ 的正確命名 (IUPAC 命名) ?

- (1) 3 - 異丙基己烷
- (2) 2 - 甲基 - 3 - 丙基戊烷
- (3) 乙基 異丙基 丙基 甲烷
- (4) 3 - 己基丙烷
- (5) 3 - 乙基 - 2 - 甲基己烷

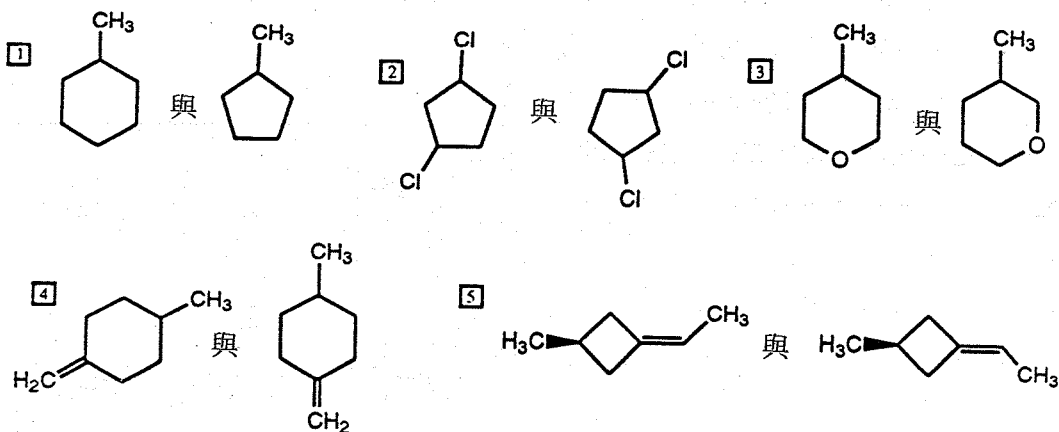
(b) C_5H_{10} 係一飽和的碳氫化合物，它有幾個異構物 (包括立體異構物在內) ?

- (1) 4
- (2) 5
- (3) 6
- (4) 7
- (5) 8

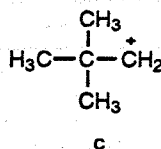
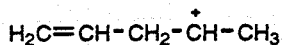
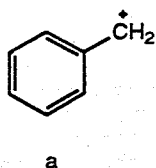
(c) 下面那一個化合物其偶極矩 (dipole moment) 遠異於零 ?



(d) 下列那一對化合物是結構異構物 ?

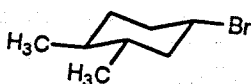


- (e) 下列五種可能性中，那一個可正確地表示如下之碳陽離子 a、b 及 c 的穩定性的順序（最穩定的在最前面）？



- (1) $a > b > c$ (2) $b > c > a$ (3) $c > a > b$ (4) $a > c > b$ (5) $b > a > c$

- (f) 下列之光學活性化合物，其正確的碳原子的立體組態分別為：



- (1) 1R, 3R, 4R (2) 1R, 3R, 4S (3) 1R, 3S, 4R

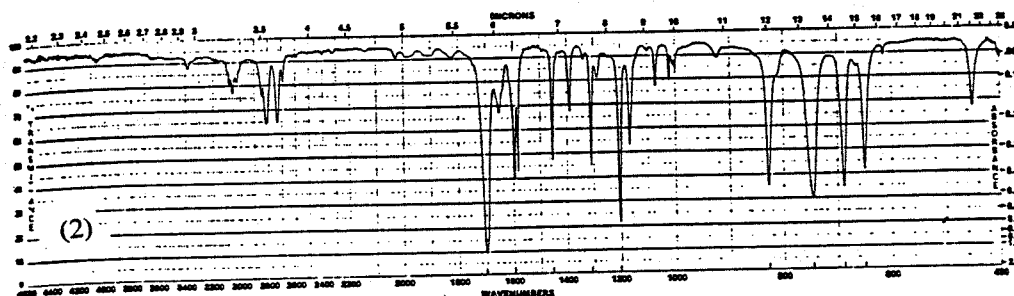
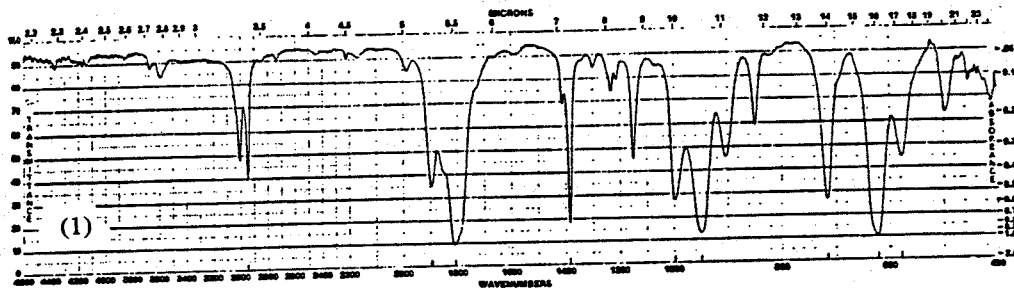
- (4) 1S, 3S, 4R (5) 1S, 3S, 4S

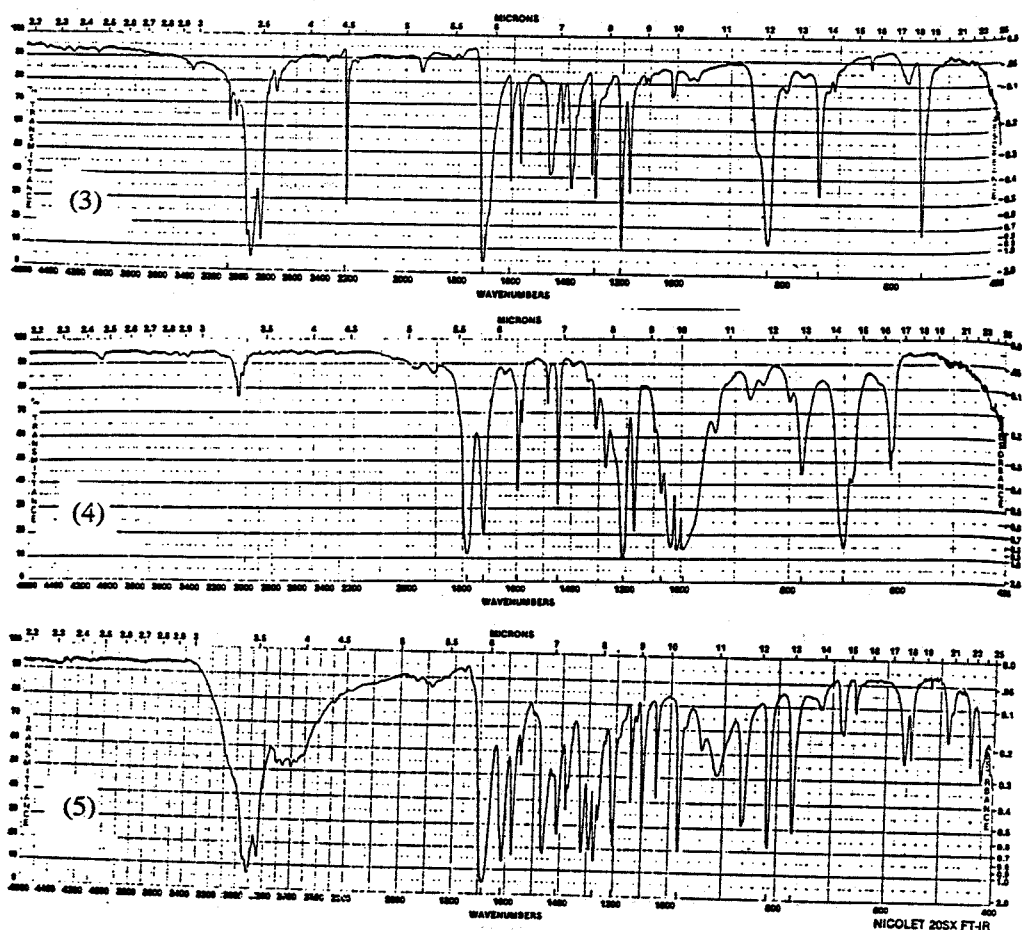
- (g) 下列中性化合物中，那一個的結構不帶有正電荷 (formal positive charge) 及負電荷？

- (1) $(\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{B}(\text{CH}_3)_3$ (2) $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{O}-\text{CH}_3$ (3) $\text{CH}_2=\text{N}=\text{N}$

- (4) $(\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{O}$ (5) $\text{F}_3\text{B}-\text{O}(\text{CH}_3)_2$

- (h) 下列諸紅外線光譜中，何者與苯甲醛結構相符？





問題 6

一光學活性化合物 $A(C_{12}H_{16}O)$ 除了其他紅外線吸收外，在 $3000 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 有很強的吸收以及二個中等強度的吸收分別在 1580 及 1500 cm^{-1} 。這化合物不與 2, 4-二硝基苯肼 (2,4-dinitrophenylhydrazine, 2,4-D) 反應。但 A 與 $I_2/NaOH$ 作用，先被氧化後，產物可進行碘仿 (Iodoform) 反應。

將 A 臭氧化 (Ozonolysis, a. O_3 ; b. Zn, H^+) 生成 $B(C_9H_{10}O)$ 及 $C(C_3H_6O_2)$ 。 B 與 C 均可與 2,4-D 反應生成沉澱，而只有 C 可與多倫試劑 (Tollens) 反應。將 B 硝基化 (HNO_3/H_2SO_4)，可有二種可能的單硝基異構物 D 與 E ，但實際上只得到化合物 D 。

將 C 經與多倫試劑作用後的產物，經酸化及加熱後，可得化合物 $F(C_6H_8O_4)$ ，化

合物 F 在紅外線光譜中，沒有超過 3100 cm^{-1} 的吸收。

- 基於以上之陳述，寫出化合物 A→F 之結構，並以流程表示各反應，且包括與 2,4-D 的反應，與多倫試劑的反應，以及碘仿反應。
- 將化合物 C 畫出 R- 組態的結構，並將之用費雪投影結構 (Fischer projection formula) 表示此化合物是 D 還是 L 組態。

問題 7

- 當一理想的單原子氣體由體積 V_1 作可逆膨脹至體積 V_2 時，外界環境 (surroundings) 對系統 (system) 所作的功 (work) 是

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} P \, dV$$

在此公式內， w 是功，而 P 是氣體的壓力。

試求一莫耳的理想氣體系統在溫度為 $T = 300.0\text{ K}$ 時，由 $V_1 = 1.00\text{ dm}^3$ 恆溫膨脹至 $V_2 = 20.0\text{ dm}^3$ 所作的功。氣體常數 $R = 8.314\text{ JK}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ 。

- 試求在(a)的過程內，必須對氣體加入多少熱？
- 絕熱膨脹時，氣體所作的功比恆溫膨脹時為少，這是因為絕熱膨脹具有如下列特性中的那一樣？選出你認為最重要的特性，在其號碼格子內打×。
(1)其氣體體積為常數 (2)其膨脹一定是可逆的 (3)沒有熱供應給氣體。
- 圖 1 中的簡單循環式過程 (cyclic process) 表示了一個以理想氣體為冷媒的冷卻 (refrigeration) 系統的四個步驟。此處 T_H 及 T_C 分別表示高溫及低溫。針對每個步驟，請指出其過程是恆溫的或是絕熱的。在正確的步驟方格內打×。

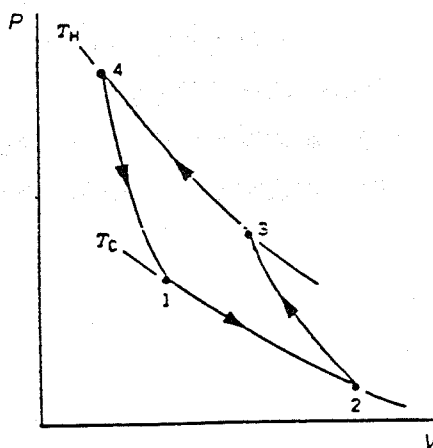


圖 1

問題 8

Avogadro's 常數 6.022×10^{23}

- 同位素 ^{238}U 核種經由 α -decay (衰變) 與 β -decay 的一系列蛻變 (disintegration) 終至穩定的核種

^{206}Pb 。

(i) 自 ^{238}U 開始蛻變至穩定核種的整個過程中，總共有多少個 α -decay 與 β -decay？

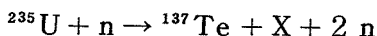
(ii) 自 ^{238}U 開始，經過一系列的蛻變。下列 10 個核種中有一個是上述系列蛻變的產物之一。試問是那一個？

^{235}U , ^{234}U , ^{228}Ac , ^{224}Ra , ^{224}Rn , ^{220}Rn , ^{215}Po , ^{212}Po , ^{212}Pb , ^{211}Pb 。

(b) 在熱中子引發分裂過程 (thermal neutron-induced fission process)，

^{235}U 與中子反應而分裂成激態的小核種 (energetic fragments) 並產生 2 ~ 3 個新中子。

今，只考慮下列單一分裂



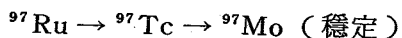
試分辨 X 是什麼核種？

(c) 核種 ^{238}U 的半衰期是 4.5×10^9 年，而 ^{235}U 的半衰期則為 7.0×10^8 年。天然的鈾含有 99.28 % 的 ^{238}U 與 0.72 % 的 ^{235}U 。

(i) 試計算在天然的鈾中，這兩種同位素 (核種) 蛻變的速率比 (ratio of the disintegration rate)。

(ii) 一礦石含有 50 % (重量) 的鈾。試求 1.0 Kg 的礦石中， ^{238}U 的蛻變速率。

(d) 一放射蛻變系列如下：



半衰期： $^{97}\text{Ru} = 2.7$ 天； $^{97}\text{Tc} = 2.6 \times 10^6$ 年

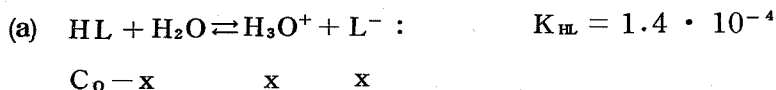
在 $t = 0$ 時，有一放射源 (a radioactive source) 只含有 ^{97}Ru ，其蛻變速率為 1.0×10^9 Bq。

(i) 試求在 $t = 6.0$ 天，該放射源的總蛻變速率 (total disintegration rate)。

(ii) 試求在 $t = 6000$ 年，該放射源的總蛻變速率。

附錄四 理論筆試解答與給分標準

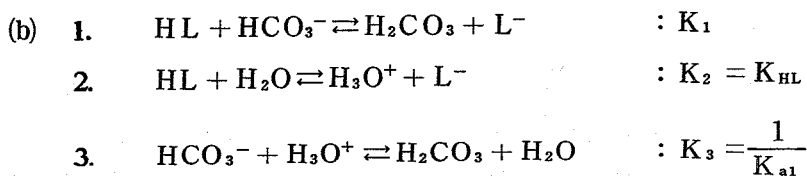
問題 1



$$K_a = \frac{x^2}{C_0 - x} = 1.4 \cdot 10^{-4} \quad C_0 = 3.00 \cdot 10^{-3}$$

假設 $C_0 \gg x$ 得 $x = 6.5 \cdot 10^{-4}$ (不合)

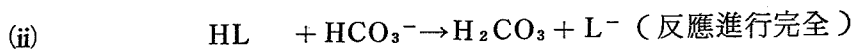
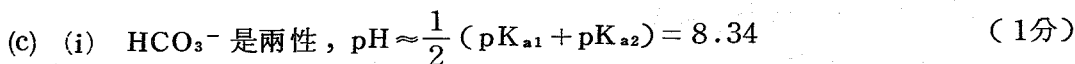
解二次方程式得: $x = 5.8 \cdot 10^{-4}$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5.8 \cdot 10^{-4}$, $\text{pH} = 3.24$ (1分)



反應 $1 = 2 + 3$, $K_1 = K_2 \cdot K_3 = 311 (3.1 \cdot 10^2)$

另解: $K_1 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{L}^-]}{[\text{HL}][\text{HCO}_3^-]} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{L}^-]}{[\text{HL}]} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}$ (1分)

[若計算錯誤給半分]

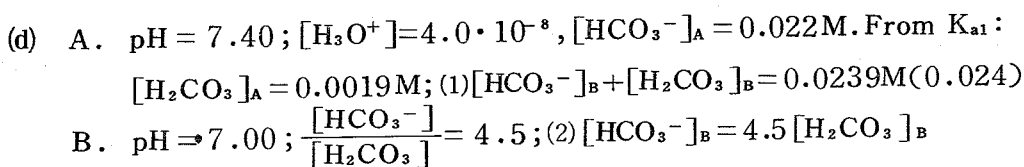


平衡前 0.0030 0.024 0 0

平衡後 0 0.021 0.0030 0.0030

緩衝: $\text{pH} \approx \text{p}K_{a1} + \log \frac{0.021}{0.0030} = 6.35 + 0.85 = 7.20$

(控制: $\frac{K_{\text{HL}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{L}^-]}{[\text{HL}]} = 2.2 \cdot 10^3$ 假設合適) (1分)



由(1)與(2) $[\text{HCO}_3^-]_{\text{B}} = 0.0196 \text{ M}$

$[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{B}} = 0.0043 \text{ M}$

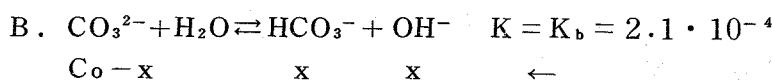
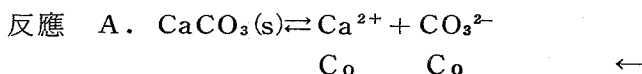
$n\text{HL} = \Delta n(\text{H}_2\text{CO}_3) = \Delta [\text{H}_2\text{CO}_3] \cdot 1.00 \text{ L} = 2.4 \cdot 10^{-3} \text{ 莫耳}$

假設(1) = 0.022 M

(2分)

[若沒寫A扣1分]

(e) $[\text{OH}^-] = 8.9 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ 不重要



由B. $[\text{HCO}_3^-] = [\text{OH}^-] = 8.9 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

$[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]/K_b = 3.8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

$[\text{Ca}^{2+}] = \text{C}_0 = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = 1.3 \cdot 10^{-4} \text{ M} = \text{溶解度}$

$K_{\text{SP}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 1.3 \cdot 10^{-4} \cdot 3.8 \cdot 10^{-5} = 4.9 \cdot 10^{-9} = 5 \cdot 10^{-9}$

(2分)

(f) 由 $K_{a2} : [\text{CO}_3^{2-}] = K_{a2} \cdot [\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

$Q = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$; 當 $Q > K_{\text{SP}} = 5 \cdot 10^{-9}$ 沉澱

當 $Q \leq K_{\text{SP}}$ 不沉澱

游離 Ca^{2+} 離子的最高濃度：

$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{Max}} = K_{\text{SP}}/[\text{CO}_3^{2-}] = 1.9 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (1分)

問題2

(a) $(50.00 \cdot 0.1010 - 19.30 \cdot 0.1050) \frac{14.01}{1000} \cdot \frac{100}{0.2515} = 16.84 \% \text{N}$ (1分)

(b) 加入 0 mL : $[\text{H}^+] = \frac{19.30 \cdot 0.1050}{50} = 0.04053 \text{ M}$ (0.5分)

$\text{pH} = 1.39$

加入 9.65 mL : $[\text{H}^+] = \frac{19.30 \cdot 0.1050}{2(50 + 9.65)} = 0.01699 \text{ M}$ (0.5分)

$\text{pH} = 1.77$

加入 19.30 mL : $[H^+] = \sqrt{K_a [NH_4^+]}$

$$= \sqrt{5.7 \cdot 10^{-10} \frac{50.00 \cdot 0.1010 - 19.30 \cdot 0.1050}{50 + 19.30}}$$

$$pH = 5.30$$

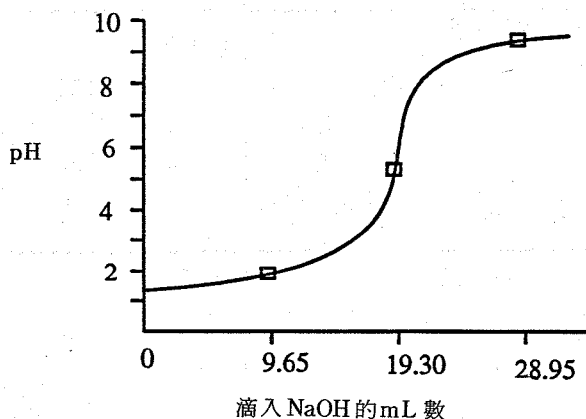
(0.5分)

加入 28.95 mL : $pH = pK_a + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 9.24 + \log \frac{1.01}{2.01} = 8.94$

(0.5分)

(c)

(1分)



(d) 指示變色的 pH 範圍 : $pH = 5.3 \pm 1$

(若滴定終點的 pH 計算錯誤 : 滴定終點的 $pH \pm 1$)

(1分)

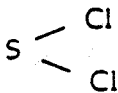
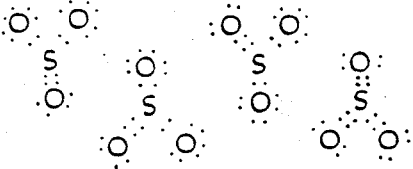
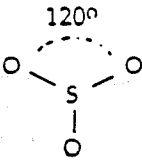
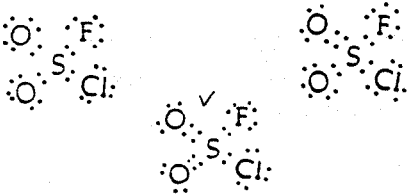
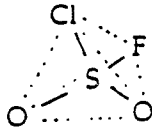
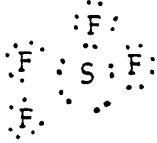
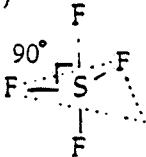
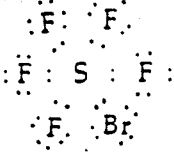
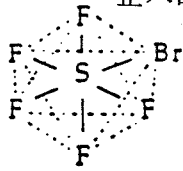
(e) $(50.00 \cdot 0.1010 - 17.50 \cdot 0.1050) \frac{14.01}{1000} \cdot \frac{100}{0.2345} = 19.19\%N$ (2分)

MW : 1N : MW = 73.01 2N : MW = 146.02

問題3

a (5分)

b (5分)

SCl ₂	(1分) $\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ :\text{Cl} : \text{S} : \text{Cl} : \\ \cdot\cdot \end{array}$	(1分) 
SO ₃	(1分) 任一式 	(1分) 平面三角 
SO ₂ ClF	(1分) 任一式 	(1分) 正四面體 
SF ₄	(1分) 	雙三角錐體(「角」錯就扣0.5分) (1分) 
SBrF ₅	(1分) 	(1分) 正八面體 

(c) (7½p) [方程式中的係數錯誤，方程式的寫法如 $\text{AgNO}_3 + \text{HCl} =$ 等，扣一半的分數]

(i) Cl^- , Br^- , I^- 3 × ½ = (1.5分)
[寫 F^- 者，扣 0.5 分]

(ii) SO_4^{2-} (1分)

(iii) F^- (1.5分)

(iv) $2\text{MnO}_4^- + 5\text{HSO}_3^- + \text{H}^+ = 5\text{SO}_4^{2-} + 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$ (1分)

$\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4(\text{s})$ (1分)

(v) $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- = 2\text{CuI}(\text{s}) + \text{I}_2$ (1.5分)

(d) (4p) SOClBr and SOBr_2 (4分*)

* 每一物質 2 分；寫錯物質，每一個扣 2 分，扣至 0 分為止。

(e) (2p) SOClBr
[SOClBr : 1.456 g, 與 SOBr_2 : 1.299 g] (2分)

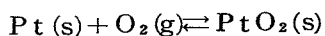
(f) (3p) $\text{SOClBr} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HSO}_3^- + \text{Cl}^- + \text{Br}^- + 3\text{H}^+$ 或 (3分)
 $\text{SOClF} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HSO}_3^- + \text{Cl}^- + \text{HF} + 2\text{H}^+$
[H_2SO_3 , SO_3^{2-} , HCl , HBr 或以 F^- 替代 HSO_3^{2-} , Cl^- , Br^- , 或 HF :
扣 0.5 分

對寫在(e)的其他物質(包括錯的)，寫了正確的方程式時也給 3 分。

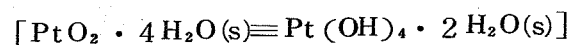
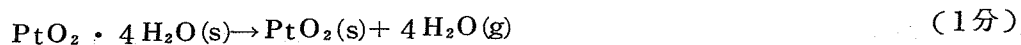
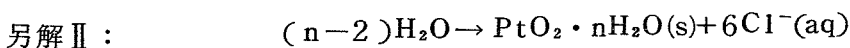
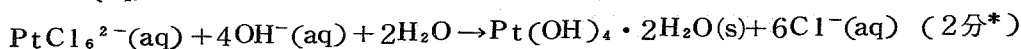
問題 4

(a) 1 2 3 X 5 (1分)

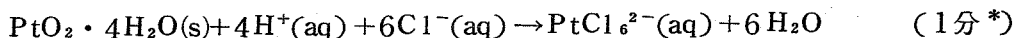
(b) $\Delta G = 0 \text{ KJ}$ 與 $K_P = 1 \text{ atm}^{-1}$ 依反應式： (2分)



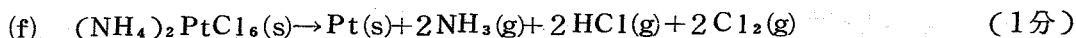
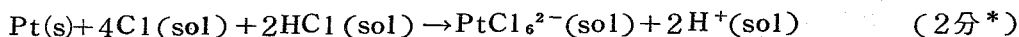
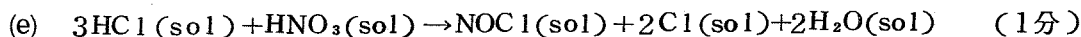
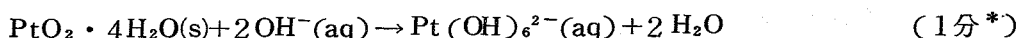
(c) $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ (1分)



(d) 在鹽酸溶液：



在氫氧化鈉溶液：



(g) ☐ 1 ☒ 2 ☐ 3 ☐ 4 (1分)

(h) ☒ 1 ☐ 2 (1分)

(i) ☒ 1 ☐ 2
 $[\Delta G^\circ = -257.1 \text{ KJ for } \text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g})] \quad (1\text{分})$

☐ 1 ☒ 2
 $[\Delta H^\circ = -283.0 \text{ KJ for } \text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g})] \quad (1\text{分})$

$\Delta S^\circ = -0.0869 \text{ KJ} \cdot \text{K}^{-1} \text{ for } \text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) ; \quad \leftarrow (1\text{分})$

☐ 1 ☒ 2 **

[從 ΔS° 的正負號以及反應方程式，可見反應系的熵值減小]

(j) $\ln K_P = 34037/T - 10.45 \text{ for } \text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) \quad (2\text{分})$

另解 $K_P = \exp(34037/T - 10.45)$

(k) ☐ 1 ☒ 2 ☐ 3 ☐ 4 (1分)

* 方程式未平衡，扣一半分數。

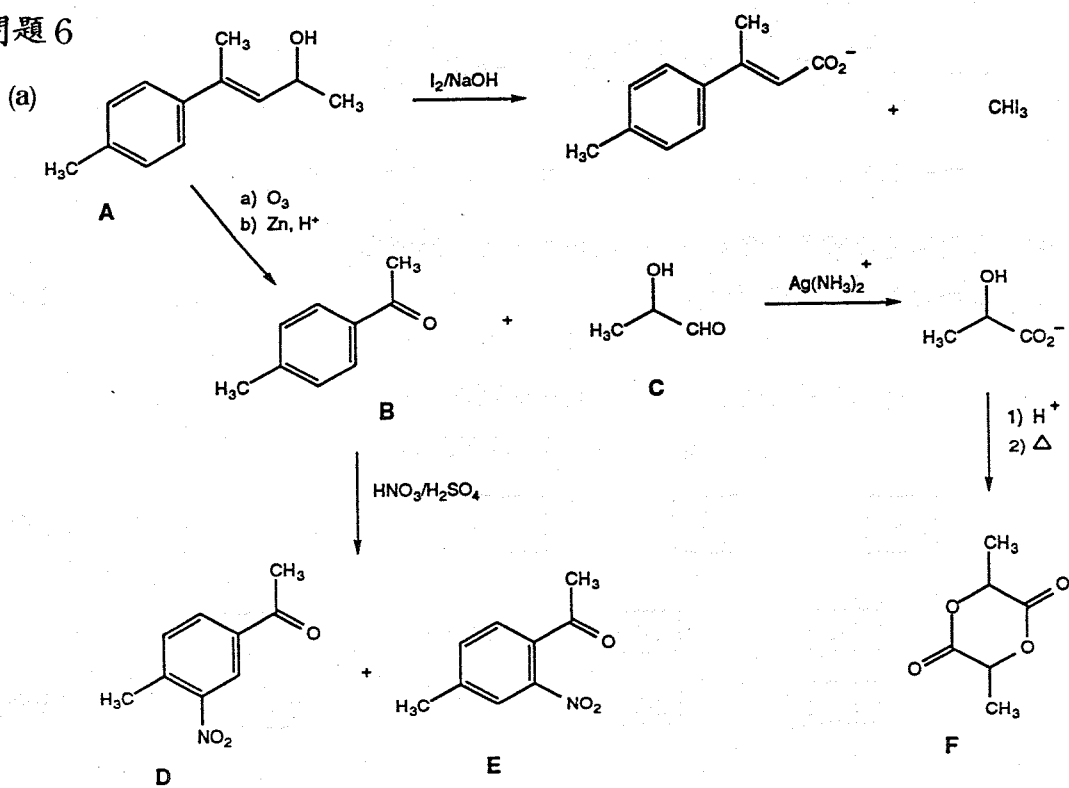
** 即使未得 ΔS 或 ΔS 值錯誤，若選對2，則給0.5分。

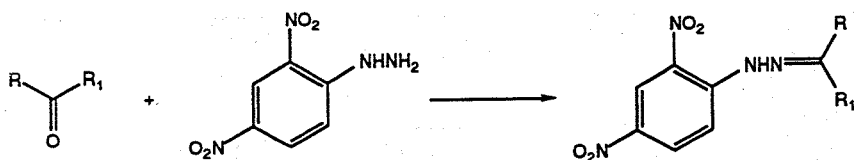
問題5

(a) ☐ 1 ☐ 2 ☐ 3 ☐ 4 ☒ 5 (1分)

- (b) ☐ 1 ☐ 2 ☐ 3 ☒ 4 ☐ 5 (1分)
- (c) ☒ 1 ☐ 2 ☐ 3 ☐ 4 ☐ 5 (1分)
- (d) ☐ 1 ☐ 2 ☒ 3 ☐ 4 ☐ 5 (2分)
- (e) ☒ 1 ☐ 2 ☐ 3 ☐ 4 ☐ 5 (1分)
- (f) ☐ 1 ☐ 2 ☐ 3 ☐ 4 ☒ 5 (1分)
- (g) ☐ 1 ☒ 2 ☐ 3 ☐ 4 ☐ 5 (2分)
- (h) ☐ 1 ☒ 2 ☐ 3 ☐ 4 ☐ 5 (1分)

問題 6

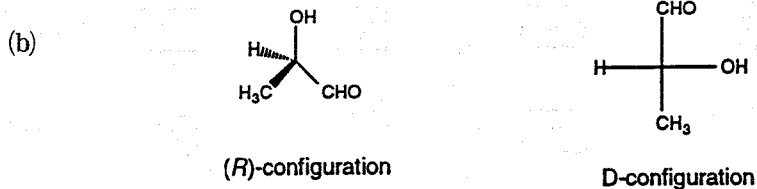




B and C

每一構造式 A—F 得 2 分，在 2, 4-D，多倫，與碘仿反應中的每一產物得 1 分。

(15分)



給對下列構造，各得 1 分：(R)- 構形，Fischer 投影式，D 或 L。(3分)

問題 7

(a) 對氣體所作的功 (2分)

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = -RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= -8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 300 \text{ K} \ln \frac{20.00}{1.00} = -7472 \text{ J mol}^{-1} = -7.47 \text{ KJ mol}^{-1}$$

(b) 因為這是單原子理想氣體的恆溫膨脹，內能無變化。

由熱力學第一定律可得：

(1分)

$$\Delta U = q + w = 0$$

式中 q 係給予系統的熱量，而 w 是系統所作的功。因此得

$$q = -w = 7.47 \text{ KJ mol}^{-1}$$

(c) 1 2 3 (1分)

(d) 恆溫 1-2 2-3 3-4 4-1
 絕熱 1-2 2-3 3-4 4-1 (1分)

問題 8

- (a) (i) $8 \alpha'$ s 與 $6 \beta^{-}$'s (只有 α 能產生 ^{206}Os ，而從 Os 到 Pb 需要 $6 \beta^{-}$) (2 分，錯 1 個扣 1 分) (1 分)

(ii) ^{234}U ，其他的答案均錯。

- (b) ^{97}Zr (1 分)

- (c) (i) $D = \lambda N$, i.e. $D_1/D_2 = \lambda_1 N_1/\lambda_2 N_2 = \text{abund. (1)} T_{1/2} \cdot (2)/\text{abund. (2)} T_{1/2} (1)$
 $= 99.28 \cdot 7 \cdot 0.10^8 / 0.72 \cdot 4 \cdot 5 \cdot 10^9 = 21.4 (0.047 \text{ 也對})$ (1 分)

- (ii) $N = (m/\text{AW}(\text{U})) \cdot \text{abundance}(238) \cdot N_A =$

$$(500/238.01) \cdot 0.9928 \cdot 6.022 \cdot 10^{23} = 1.26 \cdot 10^{24}$$

$$D = N \ln 2 / T_{1/2} = 1.26 \cdot 10^{24} \cdot \ln 2 / (4.5 \cdot 10^9 (\text{y}) \cdot 3.16 \cdot 10^7 (\text{s/y}))$$

$$= 6.1 \cdot 10^6 \text{ Bq} \quad (1 \text{ 分})$$

- (d) (i) $\lambda = \ln 2 / 2.7 (\text{d}) = 0.26 \text{ d}^{-1}$

$$D = D_0 e^{-\lambda t} = 1.0 \cdot 10^9 \text{ e}^{-(0.26 \cdot 6 \cdot 0)} = 2.1 \cdot 10^8 \text{ Bq} \quad (1 \text{ 分})$$

- (ii) 在放射源的 ^{97}Ru 原子數：

$$N = D T_{1/2} (^{97}\text{Ru}) / \ln 2 = 1.0 \cdot 10^9 (\text{Bq}) \cdot 2.7 (\text{d}) \cdot 24 (\text{h/d}) \cdot$$

$$3600 (\text{s/h}) / 0.6931 = 3.4 \cdot 10^{14} \text{ atoms}$$

當所有的 ^{97}Ru 原子均蛻變為 ^{97}Tc ，而 ^{97}Tc 原子核的蛻變速率為

$$D = N (\ln 2) / T_{1/2} (^{97}\text{Tc}) = 3.4 \cdot 10^{14} \cdot 0.6931 / (2.6 \cdot 10^6 (\text{y}) \cdot$$

$$3.16 \cdot 10^7 (\text{s/y})) = 2.9 \text{ Bq} \quad (2 \text{ 分})$$