

第二十四屆國際化學奧林匹亞試題評析

蕭次融 方泰山

國立臺灣師範大學化學系

試題評析一詞看起來好像是要以難易度以及鑑別度等來評論試題的適切性等等問題，但在本篇所要討論的並非如此。因為競賽的學生來自 33 個國家，其教育背景有很大的差異。另外，各國的高中化學課程不同，教材內容與程度不同，很難有一準則可以用來評析國際化學奧林匹亞 (International Chemistry Olympiad, 簡稱 IChO) 的試題。這一次競賽的學生，有的來自「科學高中」，其化學知識以及程度當然要比一般的高中生「專而且高」一點了。在課程方面，例如有機化學，在我國的高中化學，是安排在高三的最後一學期，授整整的一個學期，因此可說占高中化學的四分之一，份量似乎不少，但在外國，有的授三個學期，占其高中化學的一半，比較起來我們的有機化學又似乎太少了。因此本篇與其說試題的「評析」，不如說是試題的「說明」來得適切一點。其目的在於提供我國教師與學生，參加 IChO 競賽時的參考。

國際化學奧林匹亞試題的特點

本節說明近年來 IChO 試題的共同特點，分述於后：

1. 集體創作

本屆的試題是由美國化學會的化學教育部門負責命題，在一年前就有底稿，並發給各參賽國相關的準備用的練習題，但是實際的試題是經過討論修改，由各國所組成的裁判會議後才能定稿的。今年的理論部分（筆試）試題九大題草稿與其參考答案暨給分標準（見附錄一與二），在考試前二天的下午發下，隔天討論了一整天，修修改改，到傍晚才定稿，印發給各國領隊，通宵翻譯成各該國的文字。去年在波蘭，大會先草擬十二大題（理論筆試部分），經討論後選六大題，再加以仔細討論與修改後定稿。因此最後的試題可以說是集體創作，並且已事先擬妥給分標準（評分方法），考慮周延，當可說每題都是上上之選。

2. 答案數式化

因屬於國際競賽，公平評分是很重要的。因此試題的設計，儘量考慮答案能以各國

通用的數字或符號與式子來表達，以便各國裁判能評分與比較。

3. 評分設有仲裁

學生的試卷一考完立即影印兩份，一份送給各國的國際裁判代表評閱，一份送給大會聘請的教授（也是國際裁判）分題評分。各國的裁判與觀察員可在大會所安排的仲裁（arbitration）時間與大會的裁判討論給分或說明學生的答案，調整得分，雙方同意簽字後，大會才認可其分數用以計算成績。

4. 給分標準分得很細

命題者事先已草擬給分標準，經裁判會議討論與修改後才訂定，分發給各國裁判作為評閱試卷給分的依據（見附錄二）。每題的給分都分得很細，在何種情況給分，何種情況要扣分，甚至只扣0.25分也訂得很清楚，如此可以減少爭議。

5. 題目大而題數少

每年的 IChO 筆試的題數都很少，今年九題（見附錄一），去年只有六題，要在5個小時的時間考這麼少的題目，每題的份量該如何可想而知。因此題型多屬於推理題或計算題，雖然在大題中也可能會有選擇的小題，例如今年的6e，選目為（增加）或（減少）；7a(ii)與8f的選目是（YES）or（NO），但不多見，占分比率也不大。不過，每題都給足夠的背景資料，因此題目顯得長，有的會讓學生覺得煩。如何判斷那些是與解題直接相關的資訊也是解題的重要技巧。

6. 題目難

每年的題目都相當難，超出高中化學的範圍與程度。雖然每年的檢討報告都如此指出，但年年都一樣難。這或許是命題的草擬由大學教授主導有關。若高中教師也參與命題的草擬，或可改善命難題的困難，但那一國主辦時，願意降低水準，降格以求？明年義大利主辦，已公開準備題，筆試題中有 canizzaro 反應，多硫氧酸 H_2SnO_6 ($n = 4 - 6$)，¹⁹ FNMR 光譜圖，氣體的絕熱膨脹時溫壓以及熱量的改變等都是我國高中化學教材所沒有的。至於實作部分更是高中生所陌生的，例如薄荷醇的氧化、醯胺化合物的水解、尼古丁酸以及 Chlormino-T 等藥物的定量、藥物 Sulfisoxazole 的定性與定量。

今年的試題

今年的 IChO 試題，理論部分（筆試）共有九大題，總共90分。試題內容可說約略在大二程度。因此與其以高中化學課程來解析 IChO 試題，不如以傳統的分析化學、有機化學、無機化學、物理化學四學門來說明可能比較適切。

1. 各學門占分比率

各學門所占百分率如表 1。除了有機為 3 題外，其餘三學門各為 2 題，占分率也是有機最高，占 31.1%。

表 1 各學門試題所占的百分率

學 門	題 號	占 分	百 分 率
分 析	1 與 7	$10 + 12 = 22$	24.5 %
無 機	2 與 8	$12 + 10 = 22$	24.5 %
物 化	5 與 6	$8 + 10 = 18$	20.0 %
有 機	3, 4, 9	$8 + 8 + 12 = 28$	31.1 %

再就其內容與層次解析，可以說程度約在大學化學系二年級。在我國有機與分析一般都開在二年級，而物化與無機則在三年級授課。不過就 IChO 今年的試題而言，有關物化與無機的内容，都在大一的普化概念範圍即可解題的程度，例如熱力學上的 $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ ，Nernst equation，氧化還原，氮、硫、鐵、錳的化學，順磁性與分子結構等。

2. 試題長

連續五個小時的筆試只有一份試卷九個題目，因此可想而知，每一個題目都相當的大，作答費時。或許 IChO 除了競賽學生的化學知識與技巧之外，也要比賽學生的腦力、體力、與耐力。五個小時持續用腦思考，是需要有相當的體力來支援，而題目之長而繁，如第 7 大題，其英文的原題共長 A 4 紙兩頁又四行，翻成中文也要 1200 字，而其所占分數雖為理論筆試總分 90 中的 12 分，但又分成 a, b, c 與 d 四小題，而 a 的一小題又分成 i ~ vi 的六個小問題，每一問 0.5 分或 1.0 分（見附錄二），因此學生需要耐心地回答問題，以便累積得分，着實需要相當大的能耐。

3. 給分寬

雖然給分標準訂得很仔細，但在扣分的認定上常常從寬解釋。例如理論部分的第一大題：「求海藻為了產生足夠的碳水化合物（ $C_6H_{12}O_6$ ），以餵食藍鯨生長的第一個五年的生命期，所需 CO_2 的體積為多少？」我們的學生三人中，兩人的答數錯誤，一為由公斤換算為公克時，忘了要乘以 1000，另一在由碳水化合物 $C_6H_{12}O_6$ 換算為 CO_2 時，要乘以 $(6/180)$ 的換算因子，但誤乘以 $(6/44)$ ，180 與 44 分別為 $C_6H_{12}O_6$ 與 CO_2 的分子量，這個錯誤似乎較為嚴重，而這一題是屬於化學計量的問題，以我們國內的給

分習慣，很可能要扣一半的分數，但是在 arbitration 時，才知道大會的裁判只扣 0.5 分。不要給學生有挫折感，讓每一學生高興，可能是美國教師待學生之道。難怪這一次的 IChO，給大家的印象是 Smiling Olympia，皆大歡喜。

我國學生的表現

今年是我國首次參與 IChO 競賽，三位學生的表現都不錯，其得分詳情如表 2（實作）與表 3（筆試）。在理論（筆試）的表現甚佳，平均得分率為 88%，其中有兩位學生高達 90% 以上，但在實作（實驗）部分的表現就不如筆試那樣理想了，其平均得分率雖然還有 83%，但無一超過 90%，可見我國的學生在實驗方面尚可增進得分。

表 2 我國學生實作得分細目與得分率

題 號	小題 (分)	尤	林	莊
1	a(4)	2	4	3
	b(0)	0	0	0
	c(4)	2	2	1
58%*	8	4	6	4
2	a(2)	2	2	2
	b(6)	6	3	6
	c(8)	8	8	7
92%	16	16	13	15
3	a(2)	2	2	2
	b(8)	7	5	4
73%	10	9	7	6
4	a(2)	2	2	2
	b(8)	6	6	8
87%	10	8	8	10
5	a(4)	4	4	4
	b(2)	2	2	2
	c(2)	2	2	2
100%	8	8	8	8
總 分	52	45	42	43
總得分率	△ 83%	87	81	83

*各題三位學生的平均得分率(%) △三位學生的平均總得分率

表3 我國學生筆試得分細目與平均得分率

大題	小題(分)	尤	林	莊	大題	小題(分)	尤	林	莊
1	a(3.5)	3.0	3.5	3.0	7	a(i)(1.5)	1.0	0.5	1.0
	b(3.0)	3.0	3.0	3.0		(ii)(0.5)	0.5	0.5	0.5
	c(1.0)	1.0	1.0	1.0		(iii)(0.5)	0.5	0.5	0.5
	d(2.5)	2.5	2.5	2.5		(iv)(0.5)	0.5	0.5	0.5
97 % *	10.0	9.5	10.0	9.5		(v)(1.0)	1.0	1.0	1.0
2	a(1.0)	1.0	1.0	1.0		(vi)(0.5)	0.5	0.0	0.5
	b(3.0)	3.0	3.0	0.0		b(i)(0.5)	0.5	0.5	0.5
	c(3.0)	3.0	3.0	0.0		(ii)(2.0)	2.0	2.0	2.0
	d(2.0)	2.0	2.0	1.0		c(2.5)	2.5	2.5	1.5
	e(3.0)	3.0	3.0	3.0		d(3.0)	3.0	2.0	3.0
81 %	12.0	12.0	12.0	5.0	92 %	12.0	12.0	10.0	11.0
3	a(6.0)	5.0	5.25	5.25	8	a(0.5)	0.5	0.5	0.5
	b(2.0)	2.0	2.0	2.0		b(0.5)	0.0	0.5	0.5
90 %	8.0	7.0	7.25	7.25		c(i)(0.5)	0.5	0.5	0.5
4	a(2.0)	2.0	0.5	2.0		(ii)(0.5)	0.5	0.5	0.5
	b(1.0)	1.0	1.0	1.0		d(1.0)	1.0	1.0	1.0
	c(2.0)	2.0	2.0	2.0		e(i)(1.5)	1.5	1.5	1.5
	d(3.0)	2.5	3.0	3.0		(ii)(1.5)	1.5	1.5	1.5
92 %	8.0	7.5	6.5	8.0		f(i)(0.5)	0.5	0.0	0.5
5	a(0.5)	0.5	0.25	0.5		(ii)(0.5)	0.5	0.0	0.5
	b(0.5)	0.5	0.5	0.5		g(3.0)	3.0	3.0	2.75
	c(3.0)	2.0	2.0	2.0	94 %	10.0	9.5	9.0	9.75
	d(2.0)	2.0	2.0	0.0	9	a(2.0)	2.0	2.0	2.0
	e(1.0)	1.0	1.0	1.0		b(2.0)	2.0	2.0	1.5
	f(1.0)	1.0	1.0	0.5		c(2.0)	2.0	1.0	1.5
76 %	8.0	7.0	6.75	4.5		d(2.5)	1.5	1.0	2.0
6	a(3.0)	3.0	3.0	3.0		e(3.5)	3.25	3.5	2.75
	b(2.0)	2.0	2.0	2.0	83 %	12.0	10.75	9.5	9.75
	c(3.0)	2.5	3.0	2.0	總分	90	84.15	81.00	73.25
	d(1.0)	1.0	1.0	0.5	總得分率	△ 88 %	94	90	81
	e(1.0)	1.0	1.0	1.0					
93 %	10.0	9.5	10.0	8.5					

*與△註同表2

因學生只有3名，而且題數又少，表列平均得分率等數據，只可作為大約比較的參考，在統計上沒有太大的意義。

理論試題解說

本節逐題解說理論試題與我國學生的得分情況。

1. 第一大題(10分)

本題為海洋生物的食物鏈的化學計量。在高中階段，化學是以討論我們週圍的物質，其性質與變化。本題除了化學計量之外，以藍鯨的生長為背景，說明食物鏈，例如藍鯨吃小魚，小魚吃海藻，海藻由二氧化碳與水，經日光的光合作用而生長，以及二氧化碳的循環與岩石所含矽酸鈣的風化吸收二氧化碳。地球上的物質就是藉著循環以維持生態平衡，如此地球的生命始得以延續。近年來我國也掀起環保的旋風以保護我們的地球。因此本題可順便告知學生鯨魚在環保中所扮演的角色，為何全球性地禁止捕鯨。

我們的學生，尤其數理資優的，素以計算見長，因此本題的得分率最高，平均97%，其中有一位學生得滿分，其他兩位答數雖錯，但也只各被扣0.5分而已。

2. 第二大題(12分)

本題為褐鐵礦成分氧化還原計量與結構的問題。鐵與硫的化學以及路易士構造，以「點」表示所有價電子等等，都包含在我國的高中化學教材；至於寫方程式與化學計量是大學聯考出題頻率甚高而為化學成績較好的學生所擅長的了。

我們的三位學生中有兩位本題得滿分，可見本題不難，但很不幸有一位學生自以為題目印錯而擅自更改題目，將Fe(II)改為Fe(III)，導致答不對題，誤失了(b)與(c)各3分，殊屬可惜。在任何競賽學生絕不可擅改題目，若對題目有所懷疑，可請求監考人員查對。今年美國主辦，設想週到，大會安排有各國的輔導員，熟悉各該國的語文在場候訊。即使題目翻譯有誤，學生在考場無法澄清，也要照做，在arbitration時再爭取分數。

3. 第三大題(8分)

本題為瞭解天然物松柏醇($C_{10}H_{12}O_2$)的各種反應及其產物的結構與其旋光立體異構物。雖然松柏醇以及其許多反應，旋光性，絕對立體構造的R或S等等在我們的高中化學均未涉及，但我們的學生表現不錯，還得90%的得分率，這或許是集訓時加強有機化學的功效。

4. 第四大題(8分)

本題是由一些化學反應，定出某一萜烯醇的分子式及其結構。由有機反應推論有機物的構造，在我國的高中化學教材，雖然在課本與實驗均涉及醇的性質與其反應，尤其各級醇的氧化，但多在於甲~丁醇等較小分子，像含有10個碳的萜烯醇，我們的高中生(甚至大學生)相當陌生。不過，我們的學生在本題的得分率還高達平均92%，其中還有一位全對。如同上一題，該歸功於短時間加強的「良補」與資優生高強的吸收能力所致。

5. 第五大題(8分)

利用 $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ 的化學平衡式，計算平衡常數，反應速率及結構的問題。雖然二氧化氮與四氧化二氮的平衡為高中生所熟知的反應式，但其內容超出高中化學教材甚多。例如熱力學上的生成自由能 ΔG_f° ，以及其與平衡常數間的關係 $\Delta G_f^\circ = -RT \ln K$ ，另外如順磁性與其必具有單電子的關連等均在一大一普化的程度。三位學生中沒有一位得滿分。而平均得分率雖為九大題中的最低，但還爭到 76 % 的得分，我們帶隊的輔導教授還頗滿意。

6. 第六大題 (10 分)

是二氧化碳在水溶液的熱力學問題，包括 pH 值、自由能、熱焓等溶液論之重要概念。與第五題同樣由 ΔG_f° 求平衡常數 K ，之外還涉及亨利定律、反應熱（焓）與平衡常數的關係用於推估溫度提高後，若溶於水中的二氧化碳濃度不變時，水的 pH 值的改變（pH 值下降）。本屆 IChO 試題九大題中物化占兩題，而都是熱力學上平衡常數（ K ）的問題，而第五題又含蓋了動力學上的速率常數（ k ）的問題，反映出在傳統的物理化學、高中化學教材中 K 與 k 的重要性。

這一大題，我們的學生表現甚佳，平均得分率達 93 %，且有一名學生得滿分。

7. 第七大題 (12 分)

這一題是與我們日常生活有關的情景，下大雨後海灣內海水的氯離子濃度降低對於牡蠣正常生長的影響。其實是測定氯離子濃度的定量分析與調配緩衝溶液。常用的兩種定量方法：Mohr method（以 CrO_4^{2-} 沉澱 Ag_2CrO_4 ）與 Volhard method（以 Fe^{3+} 與 SCN^- 產生血紅色的錯合物， FeSCN^{2+} ），均包含在本題中，雖然這是大二的分析化學的一般教材（包括實驗）不在我國的高中化學教材，但試題中有詳細的背景說明，例如以 Volhard 法測定氯離子濃度時，要在試樣中先加入過量的 AgNO_3 ，而過量的 Ag^+ 則用 KSCN 溶液來滴定，以形成 AgSCN ，而滴定終點紅棕色 FeSCN^{2+} 則在溶液中的 Ag^+ 耗盡時產生。有此說明，即使對 Volhard method 完全陌生的好學生當然會悟出其化學與計量的關係。因此本題雖然超出我們的教材，但我們的學生表現很不錯，得分率高達 92 %。

8. 第八題 (10 分)

這是氮及錳的無機化學，題目所給的背景資料是 Pourbaix 圖表〔pH 對電位（E）〕，我們的高中教材對此完全未涉及，但對氮及錳的化學討論甚多，且為聯考熱門試題，故我們的學生表現甚佳，平均得分率高達 94 %。這一題分為很多小題，寫答的細目共有 10 個，其中占分最重要的是 (e) 與 (g)，各占 10 分中的 3 分，其餘的 4 分，以 0.5 分分

（下接第 101 頁）

附錄一

第二十四屆國際化學奧林匹亞

I. 理論測驗試題

1992 年 7 月 16 日星期四 (競試時間 5 小時)

彭旭明* 蕭次融* 方泰山* 譯

國立臺灣大學化學系* 國立臺灣師範大學化學系*

注意：

1. 不得翻閱本試卷，要等監考老師在黑板上寫“Start”後，才可以翻開本試卷，開始作答。
2. 請用大會提供的筆或黑色原子筆作答。
3. 請在每一頁的上端寫上你的號碼。
4. 請在本試卷內指定位置作答，若一定需要，可舉手示意，請求供給額外的 A-4 白紙。請不要在背面作答。

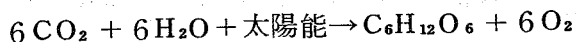
	原子量
H	1.008
C	12.01
N	14.01
O	16.00
Na	22.99
Si	28.09
P	30.97
S	32.06
Cl	35.45
K	39.10
Ca	40.08
Cr	52.00
Fe	55.85
Ag	107.9

物理常數

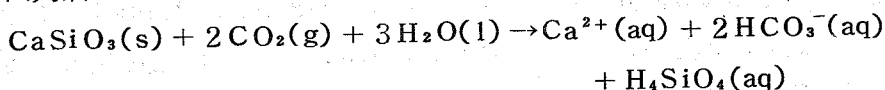
$$\begin{aligned}R &= 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\&= 8.314 \text{ m}^3 \text{ Pa mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\F &= 96,486 \text{ C mol}^{-1}\end{aligned}$$

1. (10分)

海藻(微細胞有機體)，是海洋中可利用光合作用將 CO_2 和 H_2O 轉變成碳水化合物，提供相當豐富食物來源的植物。



- (a) 藍鯨生命期的前五年，靠著捕食小魚維生。若希望每天可增加體重 75 Kg，所需食用小魚的量則為此重量的 10 倍。而小魚每增加 1.0 kg 重量則要吃掉 10.0 kg 的海藻。假定，藍鯨生命期的前五年所增加的體重，完全由於消化掉碳水化合物 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) 所產生，試計算：在 STP (0°C , 1.00 atm, 101 kPa) 時，海藻為了產生足夠的碳水化合物，以餵食藍鯨生長的第一個五年生命期，所需 CO_2 的體積為多少？
- (b) (1) 每升海水 (在 24°C ，及 1.00 atm, 101 kPa)，可溶解 0.23 mL 的 CO_2 ，以進行光合作用，則需要多少體積的海水，才能產生足量的碳水化合物，供藍鯨第一個五年生命期所需？
- (2) 供給 1000 條藍鯨第一個五年生命期成長所需的 CO_2 ，佔海水總體積的百分率為多少？海水總體積為 $1.37 \times 10^{18} \text{ m}^3$ 。
- (c) 一條體重 $9.1 \times 10^4 \text{ kg}$ 的成年鯨，有 3% (wt %) 是氮 (N)。當一條 $9.1 \times 10^4 \text{ kg}$ 的藍鯨死亡，最多會有多少克 NH_4^+ 可供給海洋中的有機體？
- (d) 一條體重 $9.1 \times 10^4 \text{ kg}$ 的鯨魚，有 18% 是碳 (C)。碳可以 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的形式返回大氣，再由岩石中所含矽酸鈣的風化加以吸收：



若估計每年有 1000 條藍鯨死亡，其分解所產生的 CO_2 ，最多可使多少克的 CaSiO_3 風化？

2. (12分)

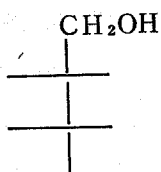
許多溪流流經各種礦區(煤礦或金屬礦)，由於含硫金屬礦暴露在大氣或含氧的水中，形成酸性及含高濃度的鐵及硫酸根離子之溶液。最常見的硫礦為褐鐵礦 (FeS_2)，其中鐵之氧化數為 +2。當含多量鐵之溪流與中性水混合時，溶解的鐵離子會以針鐵礦， $\text{FeO}(\text{OH})$ ，析出於河床，而水則仍維持酸性。

- (a) 繪出 S_2^{2-} 的路易士結構，點出所有價電子。
- (b) 以平衡方程式說明當褐鐵礦 (FeS_2) 被氧化形成 $Fe(II)$ 溶液及硫酸根離子溶液時，氫離子， H^+ ，如何產生。
- (c) 以平衡方程式表示當 $Fe(II)$ 反應生成 $FeO(OH)$ 沉澱時，會再有多少莫耳的氫離子生成。
- (d) 計算需要多少莫耳的褐鐵礦 (FeS_2)，才能使 1.0 升的純水之 pH 等於 3.0。假設 FeS_2 完全反應成 $FeO(OH)$ 及氫離子，忽略任何 HSO_4^- 之生成。
- (e) 有一溪流含有 $Fe(II)$ ，其濃度為 0.00835 M，經由一非常細小之出口注入一大湖中，其流速為每分鐘 20.0 L。溪流的水有足夠的能力將 75 % 的 $Fe(II)$ 氧化成 $Fe(III)$ 。湖水之 pH 夠高 ($pH > 7$)，使得 $Fe(III)$ 立刻沉澱生成 $Fe(OH)_3$ ，久置後變成 Fe_2O_3 。在二年中，會有多少克的 Fe_2O_3 在湖底析出？

3. (8 分)

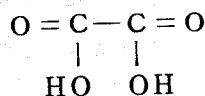
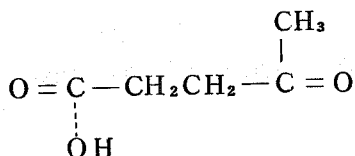
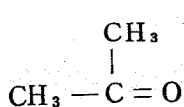
松柏醇 (coniferyl alcohol)，分子式為 $C_{10}H_{12}O_3$ ，是由松樹所分離出來。

- (a) 松柏醇，不溶於水或 $NaHCO_3$ 水溶液。將 Br_2 在 CCl_4 的溶液，加入松柏醇，會褪色，而形成化合物 A ($C_{10}H_{12}O_3Br_2$)。以臭氧氧化松柏醇後，產生香草醛，即 4- 羥 - 3- 甲氧基 - 苯甲醛，和化合物 B ($C_2H_4O_2$)。松柏醇與苯甲酰氯 (C_6H_5COCl) 在鹼的存在下反應，形成化合物 C ($C_{24}H_{20}O_5$)。這個化合物會使 $KMnO_4(aq)$ 迅速褪色，化合物 C 不溶於稀 $NaOH$ 。松柏醇和冰冷 HBr 反應生成化合物 D ($C_{10}H_{11}O_2Br$)。熱 HI 會裂解 $ArOR$ 成 $ArOH$ 和 RI 。松柏醇和過量熱 HI 反應，生成 CH_3I 和化合物 E ($C_9H_9O_2I$)。 CH_3I 在鹼性水溶液中，和松柏醇反應，生成化合物 F ($C_{11}H_{14}O_3$)。化合物 F 不溶於強鹼，但可使 Br_2/CCl_4 溶液褪色。畫出各化合物 (B ~ F) 及松柏醇的結構式。
- (b) 化合物 A 有數種立體異構物 (stereoisomers)。畫出化合物 A 的結構。在 A 的結構式上以星號 (☆) 標示每一個“旋光”中心 (chiral center)。對所有立體異構物，畫出「費雪」(Fisher) 投影結構 (類似下圖所示)。並在每一個“旋光”中心，以正確的 R 或 S 標記各該旋光中心的絕對立體構型 (absolute configuration)。



4. (8分)

某一萜烯醇 (terpene alcohol)，化學式為 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ (A)，氧化後，會得到一種「10 個碳的醛類」或一種「10 個碳的羧酸 (有機酸)」。萜烯醇 (A) 和二莫耳 Br_2 反應，得到四溴的化合物，其分子式為 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{OBr}_4$ (B)。若萜烯醇 (A) 進行激烈氧化，可得到下列三種化合物：



萜烯醇 (A)，亦可和 HBr 反應，得到二種非環狀溴化合物，分子式為 $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Br}$ 。

- 畫出萜烯醇 (A) 的構造式。
- 畫出化合物 B 的構造式。
- 畫出具有分子式 $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Br}$ 的二種非環狀溴化物的構造式。
- 以結構式，試提出形成(c)部份二種溴化物的反應機構。

5. (8分)

在大氣層中，二氧化氮是氮的多種氧化物之一種。它會進行雙聚合，形成 N_2O_4 。

- 繪出 $\text{NO}_2(\text{g})$ 之路易士結構，以點表示電子，用共振式表示其結構。此氣體為順磁性 (paramagnetic)。
- 繪出 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 之路易士結構， $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 不是順磁性。
- 在 298 K， $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 之生成自由能 ΔG° 為 $98.28 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，而 $\text{NO}_2(\text{g})$ 之生成自由能為 $51.84 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。從一莫耳的 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 開始，在 1 大氣壓，298 K 的狀態下，試計算有多少分率的 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 會進行分解。假如總壓保持在 1 大氣壓，而溫度也保持在 298 K。
- 假如 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 之 ΔH° 為 $+58.03 \text{ kJ}$ ，在什麼溫度時， $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$

分解的分率會變成(c)題中的兩倍？假設 ΔS° 和 ΔH° 與溫度無關。

- (e) $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 分解以形成 $\text{NO}_2(\text{g})$ 的反應是一級反應 (first order process)，其速率常數在 298 K 時是 $5.3 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ 。需要多長的時間才能使 20 % 之 N_2O_4 分解？
- (f) $\text{NO}_2(\text{g})$ 結合成 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 的反應是二級反應 (second order process)，其速率常數在 298 K 是 $9.8 \times 10^6 \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ，而其逆反應是一級反應，速率常數在 298 K 時是 $5.3 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ 。利用上述兩個數據計算 298 K 時，反應 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 之濃度平衡常數，Kc 值為何？

6. (10 分)

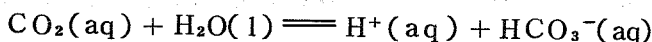
大氣中二氧化碳的濃度在本世紀中增加了不少，而且預測仍會持續增加。在 2020 年時，二氧化碳的濃度 $[\text{CO}_2]$ 預測將為 $4.40 \times 10^{-4} \text{atm}$ 。與本題有關的數據提供如下：

CO_2 在水中的亨利定律常數在 25°C 為 0.0343M atm^{-1} 在 25°C 的熱力學常數如下 (kJ mol^{-1})：

	ΔG°_f	ΔH°_f
$\text{CO}_2(\text{aq})$	- 386.2	- 412.9
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	- 237.2	- 285.8
$\text{HCO}_3^-(\text{aq})$	- 587.1	- 691.2
$\text{H}^+(\text{aq})$	0.0	0.0

在本題中，溫度為 25°C，總壓為一大氣壓。

- (a) 計算下列反應之平衡常數 K：



- (b) 試計算在 2020 年時，在蒸餾水與大氣的平衡中溶解的二氧化碳濃度 (以 mol L^{-1} 表示)。
- (c) 計算問題(b)中的溶液之 pH 值。
- (d) 計算 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 與 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 反應之反應焓 (enthalpy of reaction)。
- (e) 假設將已經和大氣中 CO_2 平衡的水之溫度提高，而溶於水中的二氧化碳濃度不變，則水中之 pH 值會改變。預測溶液之 pH 值會增加或減少，圈出正確答案。
- 增加 (Increase) 減少 (Decrease)

7. (12分)

在春天，下大雨後流入 Chesapeake 海灣的淡水河流氾濫時，在海灣內所增加的淡水，會導致牡蠣生長區域的鹽份減少。欲使牡蠣正常生長，所需的氯離子最低濃度是 8 ppm (8 mg L^{-1})。

- (a) 下了一星期的大雨之後，取海灣內的水，進行下列分析：在 50.00 mL 的海灣水試樣中，加 K_2CrO_4 溶液數滴做為指示劑，然後用 AgNO_3 滴定。在試樣中加入 0.00164 M 的 AgNO_3 溶液 16.16 mL 之後，產生磚紅色沉澱。

$$K_{sp} \text{AgCl} = 1.78 \times 10^{-10}$$

$$K_{sp} \text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 1.00 \times 10^{-12}$$

- (1) 試樣中氯離子的莫耳濃度為何？
- (2) 水中是否有足夠的氯離子，以供牡蠣的正常生長？圈選「是」或「否」，並寫出你的計算。

是 否

- (3) 寫出「試樣」與「滴定液」的反應平衡方程式。
 - (4) 以平衡離子反應式說明滴定終點顏色改變的反應，並在反應式中圈出磚紅色化合物的化學式。
 - (5) 在滴定終點時，鉻酸根離子的濃度是 0.020 M。試計算當磚紅色沉澱產生時，溶液中氯離子的濃度。
 - (6) 為使此一滴定最有效地進行，待滴定的溶液必須是中性或稍偏鹼性。寫出一平衡方程式，用以說明在酸性溶液中會發生另一種反應，而導致影響滴定終點的觀察。
- (b) 當原始試樣是酸性時，在待滴定的溶液中加入典型的緩衝溶液以控制 pH 值。假設取自灣水的試樣之 pH 值是 5.100，在這個 pH 值時，對需要獲得正確結果的分析而言是太酸了。
- (1) 從下表中選擇一種能使水溶液維持在 $\text{pH} = 7.200$ 的緩衝系統。圈選你所選擇的緩衝系統之號碼，並寫出導致你如此選擇的計算過程。（假設緩衝液不與試樣或滴定液反應）。

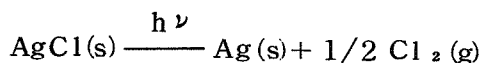
緩衝系統	弱酸的 K_a
	at 25°C
1. 0.1 M 乳酸與 0.1 M 乳酸鈉	1.4×10^{-4}
2. 0.1 M 醋酸與 0.1 M 醋酸鈉	1.8×10^{-5}
3. 0.1 M 磷酸二氫鈉與 0.1 M 磷酸氫鈉	6.2×10^{-8}
4. 0.1 M 硝酸銨與 0.1 M 氨水	5.6×10^{-10}

(2) 用你在(1)所選的緩衝系統，計算欲製備緩衝在 $\text{pH} = 7.2$ 的緩衝液 500mL，所需要的弱酸與其共軛鹼的質量（克數）。

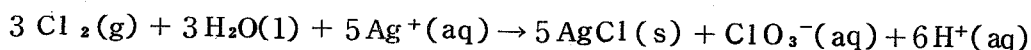
(c) 以Völhard法測定另一取自灣水的試樣 50.00mL 中氯離子的濃度。利用此方法時，要在試樣中先加入過量的 AgNO_3 ，而多餘的 Ag^+ 則用 KSCN 溶液（已標定）來滴定，以形成 AgSCN 沉澱。滴定終點則由產生的紅棕色 FeSCN^{2+} 沉澱來判定，而 FeSCN^{2+} 則在溶液中的 Ag^+ 耗盡時產生。

假若在水試樣中，先加入 0.00129 M 的 AgNO_3 50.00mL，而剩餘的過量 Ag^+ 需要 1.41×10^{-3} M 的 KSCN 27.46mL 來滴定，試計算灣水試樣中所含氯離子的濃度。

(d) 在含有較高氯離子濃度的自然水中，可將其中的 Cl^- 形成 AgCl 沉澱後，以重量法來測定。這個方法有一項困擾，因為 AgCl 對於光分解相當敏感，如下列反應式所示：



假如這種光分解發生在有過量 $\text{Ag}^+(\text{aq})$ 存在時，會有進一步的反應發生：



假如 3.000 g 的 AgCl 中的 0.0100 g 因接觸上述溶液中的 $\text{Ag}^+(\text{aq})$ 而發生上述的光分解反應，計算最終的固體質量。

8. (10分)

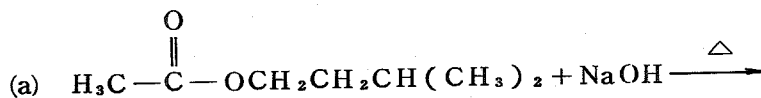
另附的圖表為水、氮及鎂之Pourbaix圖表（ pH vs E 及存在狀態）。在水的圖表中的兩條線亦畫在其它兩張圖表上，以點線表示。

(a) 在含有多量氧氣之一般中性湖泊（ $\text{pH} \sim 6.0$ ），寫出主要存在的含氮物種之化學式_____。

- (b) 在高度缺氧（因含大量有機物）且被鹼污染的湖泊（ $\text{pH} \sim 12.0$ ），寫出主要存在的含錳物種之化學式_____。
- (c) 人們常發現從井中所抽出的澄清且微酸（ $\text{pH} \sim 5.0$ ）之井水，在廁所器皿中久置會析出黑色的含錳固體
- (1) 寫出黑色固體的化學式_____。
 - (2) 寫出井水還在地底下時之含錳物種的化學式_____。
- (d) 根據Pourbaix圖表，有一些錳化合物會將 $\text{NH}_3(\text{aq})$ 或 $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ 氧化成 $\text{N}_2(\text{aq})$ 。在下列化合物中，將這些錳的化合物圈出。
- Mn $\text{Mn}(\text{OH})_2$ Mn^{2+} Mn_3O_4 Mn_2O_3 MnO_2 MnO_4^{2-} MnO_4^-
- (e) 過錳酸銨， NH_4MnO_4 ，是一種熟知的鹽，但錳酸銨， $(\text{NH}_4)_2\text{MnO}_4$ ，並非為人所熟知的鹽。
- (1) 寫出 NH_4MnO_4 分解成 MnO_2 及 N_2 的平衡方程式。
 - (2) 寫出 $(\text{NH}_4)_2\text{MnO}_4$ 分解成 Mn 及 N_2 的平衡方程式。
- (f) 根據Pourbaix圖表，將下列化合物混合研磨是否會有危險？
- (1) KNO_3 和 Mn (YES or NO) _____
 - (2) KNO_3 和 MnO_2 (YES or NO) _____
- (g) 將 MnO_4^- 還原成 MnO_2 之標準還原電位（酸性）為 $+1.692\text{V}$ 。利用Nernst方程式計算 0.00100M MnO_4^- 在 $\text{pH} = 4.0$ 條件下之還原電位。

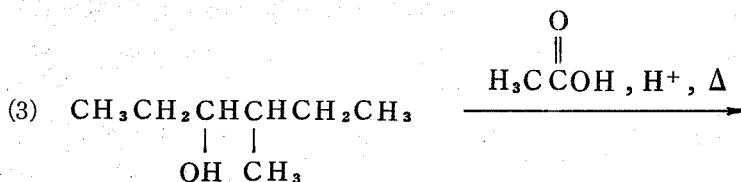
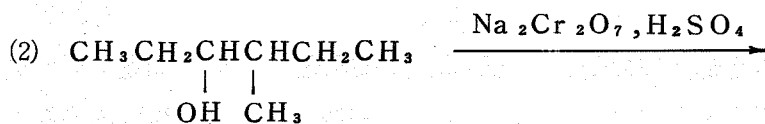
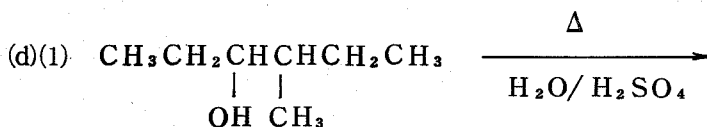
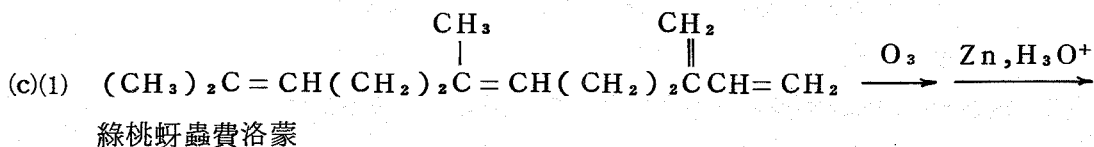
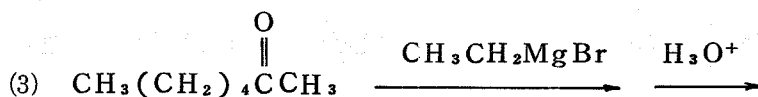
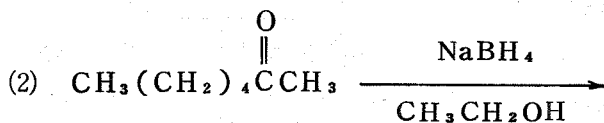
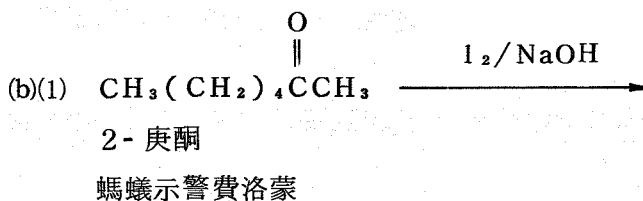
9. (12分)

費洛蒙(Pheromones)是昆蟲及某些動物，用以通訊交流所分泌的一些化合物或某些化合物的混合物。其作用是使同類的其它個體產生某種回應。下列的問題，你將發現一些費洛蒙所進行的反應，可用來決定結構。寫出下列每一種反應所得到的產物之構造式。在(e)部份的反應，若有（順／反）幾何異構物，也一併寫出。你可忽略其它立體異構物（stereoisomerism）的各種構造形式。若有代表兩個步驟的連續箭頭，只寫出最後的產物。

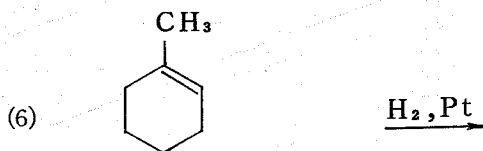
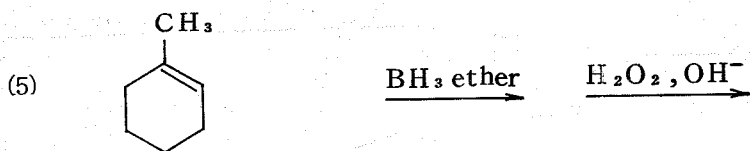
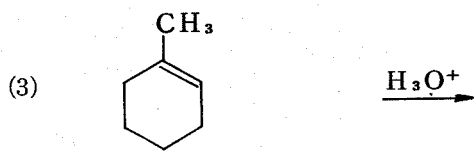
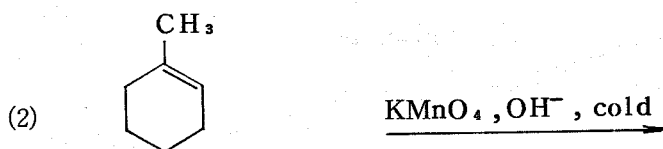
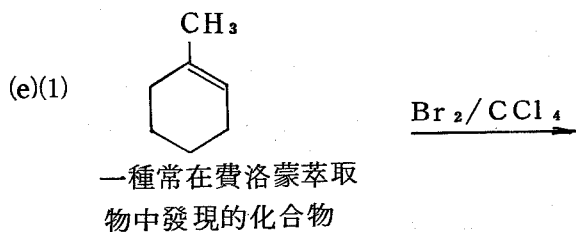


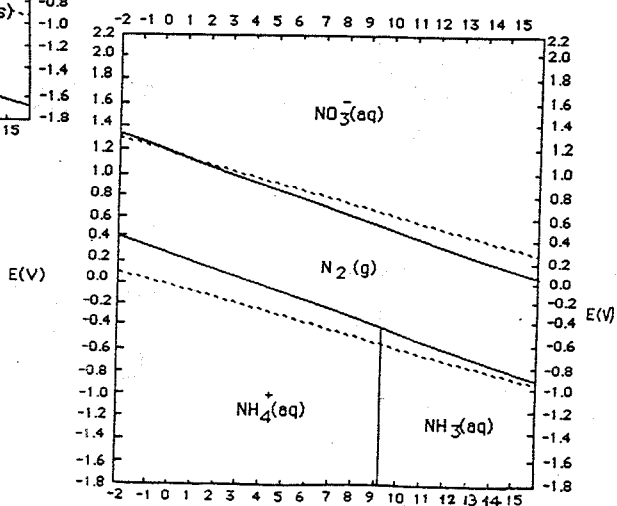
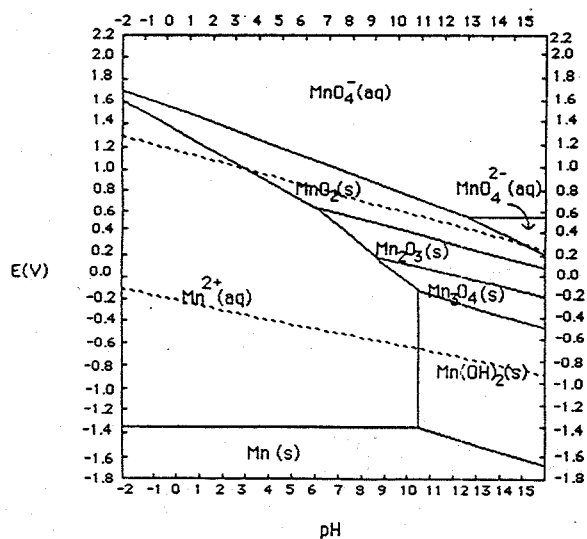
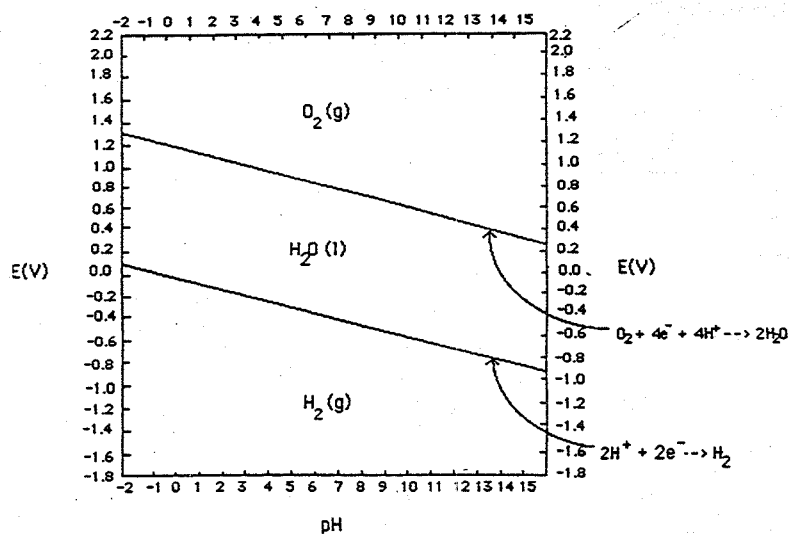
乙酸異戊酯

蜜蜂示警費洛蒙



在(e)部份的反應，若有（順／反）幾何異構物，也一併寫出。你可忽略其它立體異構物（stereoisomer）的各種構造形式。





附錄二

第二十四屆國際化學奧林匹亞

理論測驗參考答案與給分標準

1992 年 7 月 14 日星期二 (實作時間 5 小時)

蕭次融* 方泰山* 彭旭明*譯

國立臺灣師範大學化學系* 國立臺灣大學化學系*

1.(a) (3.5 分)

$$5 \text{ years} \times 365 \text{ days year}^{-1} \times 75 \text{ kg} = 1.4 \times 10^5 \text{ kg of } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$$

$$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \text{ (從小魚)} = 10 \times 136,875 \text{ kg} = 1.4 \times 10^6 \text{ kg}$$

$$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \text{ (從海藻)} = 10 \times 1,368,750 \text{ kg} = 1.4 \times 10^7 \text{ kg}$$

$$(1.4 \times 10^{10} \text{ g})(1000 \text{ g kg}^{-1})(1 \text{ mol CHO}/180 \text{ g})(6 \text{ mol CO}_2/1 \text{ mol CHO})$$

$$(22.4 \text{ L CO}_2/\text{mol}) = 1.02 \times 10^{10} \text{ L CO}_2$$

(b) (3 分)

$$(i) 4.8 \times 10^{14} \text{ L} \quad (ii) \text{ 海水總體積的 } 3.4 \times 10^{-4}$$

(c) (1 分)

$$\text{藍鯨中的氮重} = (0.03)(91 \times 10^3 \text{ kg}) = 2.7 \times 10^6 \text{ g of N}$$

$$\text{mol N} = \text{mol NH}_4^+ = \frac{2.7 \times 10^6 \text{ g N}}{14 \text{ g mol}^{-1}} = 1.9 \times 10^5 \text{ mol}$$

$$\text{所產生的 NH}_4^+ \text{ 重} = (1.946 \times 10^5 \text{ mol})(18 \text{ g mol}^{-1})$$

$$= 3.4 \times 10^6 \text{ g NH}_4^+$$

(d) (2.5 分)

$$\text{每條藍鯨中的 C 重} = (0.18)(91 \times 10^3 \text{ kg}) = 1.6 \times 10^4 \text{ kg}$$

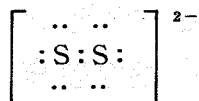
$$\text{mol C} = \text{mol CO}_2 = \frac{1.6 \times 10^4 \text{ kg}}{12 \text{ g mol}^{-1}} = 1.3 \times 10^6 \text{ mol}$$

$$\text{mol CaSiO}_3 \text{ (所風化的)} = \left(\frac{1 \text{ mol CaSiO}_3}{2 \text{ mol CO}_2} \right) (1.3 \times 10^6 \text{ mol})$$

$$= 6.5 \times 10^5 \text{ mol CaSiO}_3$$

$$\begin{aligned} \text{g CaSiO}_3 \text{ (所風化的)} &= (6.5 \times 10^5 \text{ mol})(116 \text{ g mol}^{-1}) \\ &= 7.5 \times 10^7 \text{ g CaSiO}_3 \text{ 每條藍鯨所風化的} \\ \text{g CaSiO}_3 \text{ (從1000條藍鯨死後所風化的)} \\ &= (7.5 \times 10^7 \text{ g/藍鯨})(1 \times 10^3 \text{ 藍鯨}) = 7.5 \times 10^{10} \text{ g CaSiO}_3 \end{aligned}$$

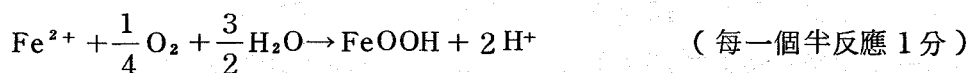
2.(a) (1分)



(b) (3分)



(c) (3分)



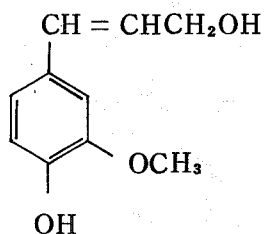
(d) (2分)

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= 10^{-3} \text{ M} ; 1 \text{ FeS}_2 \rightarrow 4 \text{ H}^+ ; \text{ moles FeS}_2 = 10^{-3} \text{ M} / 4 = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M} \\ &\quad (0.5 \text{ 分}) \quad (1 \text{ 分}) \quad (0.5 \text{ 分}) \end{aligned}$$

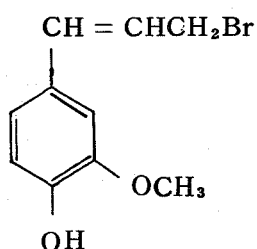
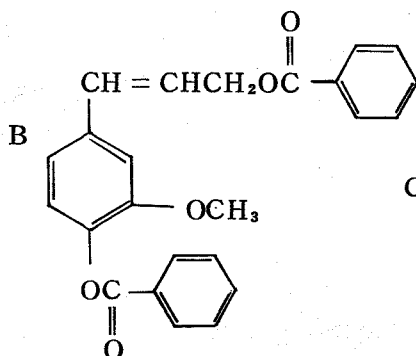
(e) (3分)

$$\begin{aligned} \text{兩年中流入湖的總流量} &= (2 \text{ yr})(365 \text{ days yr}^{-1}) \\ &\quad (24 \text{ hr day}^{-1})(60 \text{ min hr}^{-1})(20 \text{ L min}^{-1}) = 2.10 \times 10^7 \text{ L 的水} \quad (0.5 \text{ 分}) \\ \text{mol Fe}^{2+} \text{ (流入湖)} &= (2.10 \times 10^7 \text{ L})(8.35 \times 10^{-3} \text{ M}) \\ &= 1.76 \times 10^5 \text{ mol} \quad (0.5 \text{ 分}) \\ \text{mol Fe}^{3+} \text{ (所產生的)} &= (0.75)(1.76 \times 10^5 \text{ mol}) \\ &= 1.32 \times 10^5 \text{ mol} \quad (0.5 \text{ 分}) \\ \text{所沉澱的 Fe}_2\text{O}_3 \text{ 重} &= \left(\frac{1}{2}\right)(1.32 \times 10^5 \text{ mol})(159.7 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 \text{ mol}^{-1}) \\ &= 1.05 \times 10^7 \text{ g} \quad (1.5 \text{ 分}) \end{aligned}$$

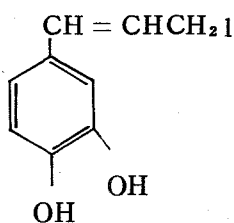
3.(a) (6 分) (每一構造 1 分)



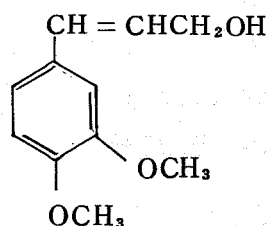
松柏醇



D



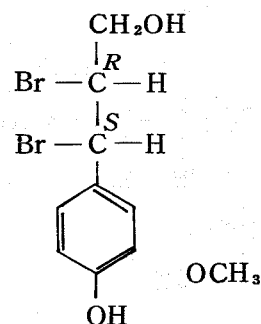
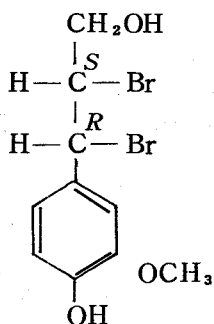
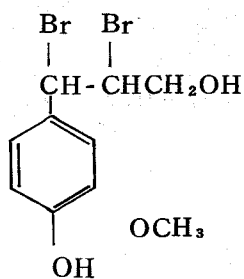
E

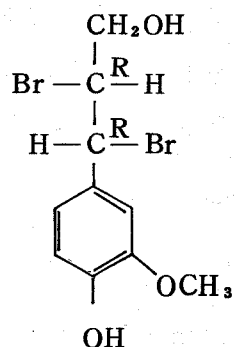
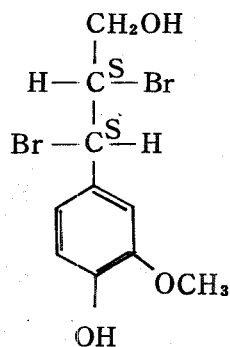


F

(b) (2 分)

沒有幾何異構物，但是有 4 個非鏡像立體異構物 (diastereomers)，亦即兩對鏡像物 (enantiomers)





構造 = 0.5 分

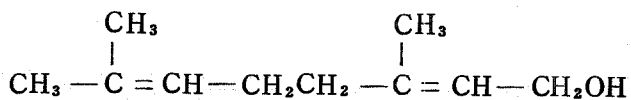
鏡像物 = 0.75 分

Fischer 投影 = 0.5 分

R, S 標示 = 0.25 分

錯誤標示 = -0.25 分

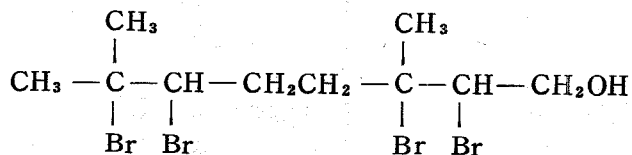
4.(a) (2 分)



香葉草醇

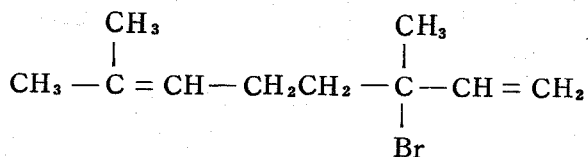
A

(b) (1 分)

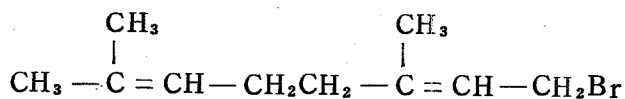


B

(c) (2 分)



或



$$= \frac{(2x/1+x)^2}{(1-x/1+x)} = 4x^2/(1-x^2)$$

$x = 0.166 =$ 所分解的 N_2O_4 分率

(d) (2分)

$$\text{兩倍分解分率} = 2(0.166) = 0.332$$

假設 0.332 atm 的 N_2O_4 分解，則會有 0.664 atm 的 NO_2 產生

$$K_p = (0.664)^2 / (1 - 0.332) = 0.494$$

$$\ln(K_2/K_1) = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln(0.494/0.113) = - (58,030 \text{ J} / 8.413 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) [(1/T_2) - (1/298 \text{ K})]$$

$$T_2 = 319 \text{ K}$$

(e) (1分)

$$\ln [N_2O_4]_t / [N_2O_4]_0 = -kt \quad \ln 0.80 = - (5.3 \times 10^4 \text{ s}^{-1})t$$

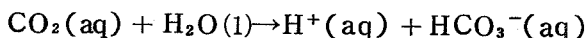
$$t = 4.2 \times 10^{-6} \text{ s}$$

(f) (1分)

$$K = k_{\text{forward}} / k_{\text{reverse}} = 9.8 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} / 5.3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$$

$$= 1.8 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1}$$

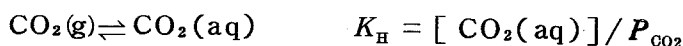
6.(a) (3分)



$$\Delta G^\circ = 36.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\log K = -6.36 ; \quad K = 4.37 \times 10^{-7} \quad (\Delta G \text{ 對得 2 分, } K \text{ 對得 1 分})$$

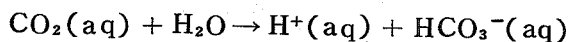
(b) (2分)



$$[CO_2(aq)] = K_H P_{CO_2}$$

$$2020 : [CO_2(aq)] = 1.51 \times 10^{-5} \text{ M}$$

(c) (3分)

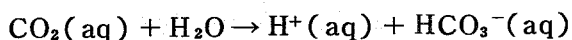


$$\Delta G^\circ = 36.3 \text{ kJ mol}^{-1} ; K = 4.33 \times 10^{-7} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2(aq)]} = \frac{x^2}{[CO_2(aq)]}$$

求 $[H^+] = x$; $x = 2.57 \times 10^{-6}$; $pH = 5.59$

(選對 H^+ 與 HCO_3^- 得 1 分 ; 計算 x 得 1 分 ; 計算 pH 值得 1 分)

(d) (1 分)



$$\Delta H^\circ = 7.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(e) (1 分)

因為吸熱反應，平衡常數隨溫度的增高而增大，所以 $[H^+]$ 也會隨之增加， pH 值則減。

7.(a) (i) (1 分)

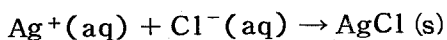
$$\begin{aligned} \text{mol Ag}^+ (\text{所加的}) &= \text{mol Cl}^- (\text{存在的}) \\ &= (0.01616 \text{ L})(0.00164 \text{ M}) \\ &= 2.65 \times 10^{-5} \text{ mol Cl}^- \end{aligned}$$

$$[Cl^-] = \frac{2.65 \times 10^{-5} \text{ mol}}{0.05000 \text{ L}} = 5.30 \times 10^{-4} \text{ M}$$

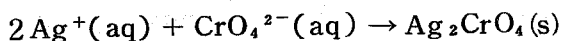
(ii) (0.5 分)

$$\begin{aligned} \text{mg L}^{-1} \text{ Cl}^- &= (5.30 \times 10^{-4} \text{ (mol L}^{-1}\text{)})(35.5 \text{ g mol}^{-1})(1 \times 10^3 \text{ mg g}^{-1}) \\ &= 18.8 \text{ mg L}^{-1}, \text{ or } 18.8 \text{ ppm} \rightarrow \text{足夠 Cl}^- \end{aligned}$$

(iii) (0.5 分)



(iv) (0.5 分)



紅磚色沉澱

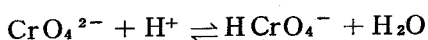
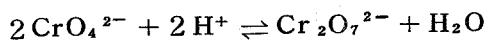
(v) (1 分)

$$[Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = 1.00 \times 10^{-12}, [CrO_4^{2-}] = 2 \times 10^{-2}$$

$$[Ag^+] = 7.07 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[Cl^-] = K_{sp} / [Ag^+] = 1.78 \times 10^{-10} / 7.07 \times 10^{-6} = 2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

(vi) (0.5 分)



任一均可

(b)(i) (0.5分)

緩衝系統3最好，其 $pK_a = 7.2$ 。當 $pH = pK_a$ 時緩衝量最大。

(ii) (2分)

$$0.1M NaH_2PO_4(0.500L)(119.98g mol^{-1}) = 6.00g NaH_2PO_4$$

$$0.1M Na_2HPO_4(0.500L)(141.96g mol^{-1}) = 7.10g Na_2HPO_4$$

(c) (2.5分)

$$mol Ag^+ (所加的) = (0.05000L)(0.00129 mol L^{-1})$$

$$= 6.45 \times 10^{-5} mol$$

$$mol Ag^+ (剩餘的) = (0.02746L)(1.41 \times 10^{-3} mol L^{-1})$$

$$= 3.87 \times 10^{-5} mol$$

$$mol Cl^- (試樣中的) = 6.45 \times 10^{-5} mol - 3.87 \times 10^{-5} mol$$

$$= 2.58 \times 10^{-5} mol$$

$$[Cl^-] = \frac{2.58 \times 10^{-5} mol}{0.05000 L} = 5.16 \times 10^{-4} M$$

(d) (3分)

$$\frac{0.010g AgCl}{143.35 g/mol} = 6.98 \times 10^{-5} mol AgCl (失去的)$$

$$mol Cl_2 (所產生的) = (\frac{1}{2})(6.98 \times 10^{-5} mol) = 3.49 \times 10^{-5} mol Cl_2$$

$$新產生的 AgCl 莫耳數 = (\frac{5}{3})(3.49 \times 10^{-5} mol) = 5.82 \times 10^{-5} mol$$

$$g AgCl = (5.82 \times 10^{-5} mol)(143.35 g mol^{-1}) = 0.00834 g AgCl 產生$$

$$g Ag (所產生的) = (6.98 \times 10^{-5} mol)(107.9 g mol^{-1}) = 7.53 \times 10^{-3} g$$

$$試樣重 = 3.00g - 0.010g + 0.00834g + 0.00753g = 3.00587g$$

$$固體的總質量 (AgCl + Ag) 比原來 3.000g 的 AgCl 超出 0.00587g$$

8.(a) (0.5分) N_2 或 NO_3^-

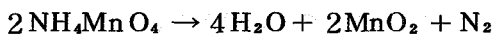
(b) (0.5分) $Mn(OH)_2$

(c)(i) (0.5分) MnO_2

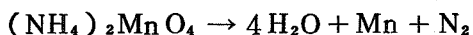
(ii) (0.5分) Mn^{2+}

(d) (1分) $Mn_3O_4, Mn_2O_3, MnO_2, MnO_4^-, MnO_4^{2-}$

(e)(i) (1.5 分)



(ii) (1.5 分)



(f)(i) (0.5 分) Yes

(ii) (0.5 分) No

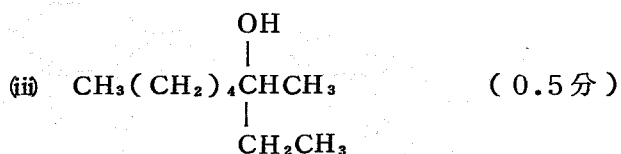
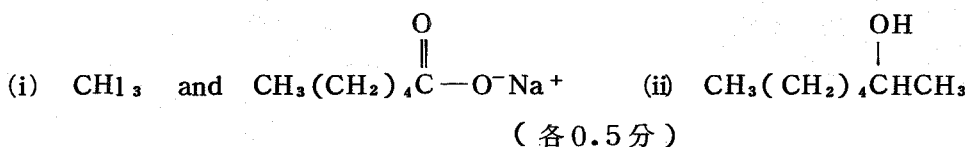
(g) (3 分)

$$\begin{aligned} E &= E^\circ + 0.0591/3 \log [\text{MnO}_4^-] + 0.0591/3 \log [\text{H}^+]^4 \\ &= 1.692\text{V} + 0.0197 \log 0.001 - 0.0788\text{pH} \\ &= 1.633 - 0.0788\text{pH} \\ &= 1.318\text{V} \end{aligned}$$

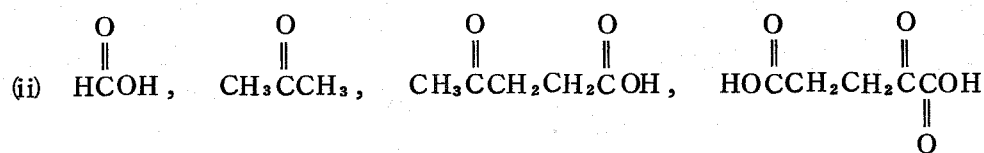
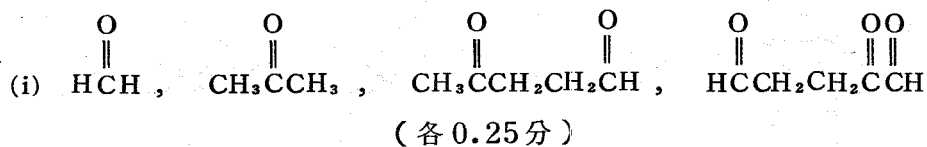
9.(a) (2 分)



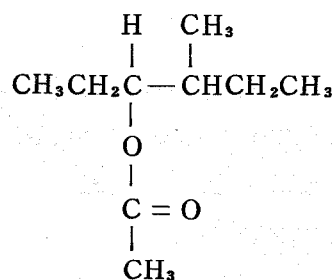
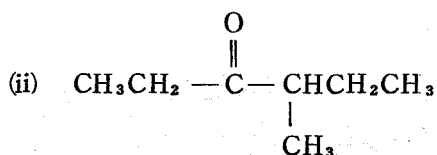
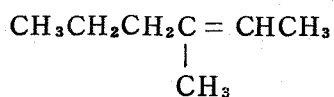
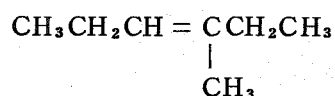
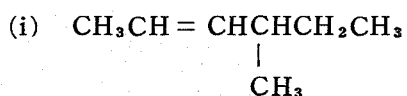
(b) (2 分)



(c) (2 分)



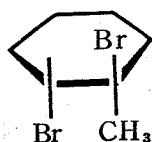
(d) (2.5 分)



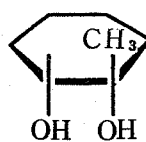
(每一構造 0.5 分)

(e) (3.5 分)

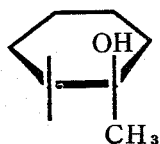
(i)



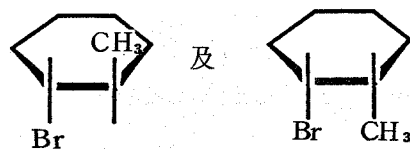
(ii)



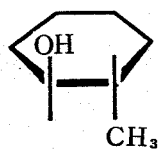
(iii)



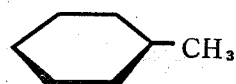
(iv)



(v)



(vi)



(每一構造 0.5 分)

附錄三

第二十四屆國際化學奧林匹亞

II. 實作測驗試題

1992 年 7 月 14 日星期二（實作時間 5 小時）

蕭次融* 方泰山* 彭旭明*譯

國立臺灣師範大學化學系* 國立臺灣大學化學系*

在實驗前，請詳閱全部步驟及附件

警 告

在實驗室無論任何情況，即使讀數據或寫字，你必須隨時戴著安全護鏡。此外必須使用滴管安全吸球。假如你取下安全護鏡，或者用嘴吸滴管，你將會受到一次警告，再犯將會受到嚴重警告及扣 5 分，三次犯規將被驅離實驗室，並且實作測驗分數以 0 分計算。

二氧化碳對於溶解度的影響

碳酸鈣是微溶性（部份溶解）物質，即我們所熟知的石灰石、大理石、粉筆或方解石。在含有多量 CO_2 的地下水中，碳酸鈣會溶解形成石洞穴，而在形成石灰石時產生石筍。

在這一個實驗，你要測定碳酸鈣在飽和二氧化碳的水溶液，以及不含二氧化碳的水溶液中之溶解度。 $[\text{Ca}^{2+}]$ 的測定要採用 EDTA 的配位滴定法，此外你還需要標定 EDTA 溶液之濃度。

測定 $[\text{Ca}^{2+}]$ 的步驟：

1. 利用下面所附的指引，校正你的 pH 儀。
2. 測量並記錄樣品溶液之 pH 值。該試樣已經以 CaCO_3 固體與 CO_2 氣體飽和過。
3. 將你的試樣全部過濾於另一個 250 mL 的塑膠瓶中，以去除任何懸浮的 CaCO_3 。過濾完後，塑膠瓶立即加蓋。
4. 打開瓶蓋以測定試樣濾液的 pH 值。測後立即加蓋，直到你準備好進行下一個步

驟。

5. 精取三份 25mL 的試樣分別置於三個錐形瓶。每次取 25mL 試樣後，儘速加蓋試樣瓶。
6. 瞬即，加 6M HCl 各 15 滴於三個錐形瓶中並攪拌。任何可能形成的 CaCO_3 必須溶解。在繼續下一個步驟以前，要確定在錐形瓶內沒有固體的 CaCO_3 。若仍有固體留存，則繼續攪拌。
*對每一試樣進行步驟 7 - 10，但每一次只做一個試樣。
7. 加 5mL 的「pH 10 的 NH_3 緩衝溶液」。
8. 加 20 滴的「0.001 M Mg^{2+} / EDTA⁴⁻」溶液於錐形瓶中，以便指示劑會有適切的作用。
9. 加 5 滴「鈣鎂指示劑」(Calmagite) 於試液中。
10. 以約 0.01M 所備之 EDTA 溶液滴定試樣，滴定終點時顏色將由紅變藍。若有需要，你可以用水、緩衝液、二滴 EDTA 及二滴指示劑的混合液之顏色來作對照。估計你的讀數至 0.01mL。
11. 當你順利完成步驟 1-10 後，將步驟 3 所剩之已過濾的飽和溶液倒入適當燒杯中，然後加熱至接近沸騰，並以磁石攪拌持續約 5 分鐘，轉速設定在“6”的位置。剛開始加熱時可將加熱鈕設定在“High”。你會看到 CO_2 冒出及一些 CaCO_3 沉澱產生。
12. 在加熱 5 分鐘後，以燒杯夾將燒杯從加熱板移至冰水槽中，使溶液快速冷卻至室溫。
13. 測量及記錄冷卻後之溶液的 pH 值。
14. 過濾溶液以除去懸浮的 CaCO_3 。
15. 取三個 25mL 的試樣分別置於三個錐形瓶。在每個錐形瓶中加入 25mL 的去離子水及 15 滴 6M HCl。
16. 根據步驟 7-10 滴定三份樣品液。

EDTA 標定步驟：

1. 精稱約 0.35g 乾燥的基本標準 (primary standard) CaCO_3 (分子量為 100.09 g)。 CaCO_3 放置於乾燥瓶內的稱量瓶中。

*請注意 CaCO_3 具有吸水性

2. 加 25mL 去離子水於所稱之 CaCO_3 中，然後小心地加入 5mL 之 6M HCl ，迅速用錶玻璃蓋上。
3. 當 CaCO_3 溶解後，將其完全倒入 250mL 之量瓶中，並稀釋至標記的刻度處。
4. 分別精取三份 25mL 之標準 Ca^{2+} 溶液於三個錐形瓶中。
5. 根據步驟 7-10，依次以 EDTA 滴定標準 Ca^{2+} 溶液，然後標定 EDTA 之濃度。

pH 儀操作指引

pH 儀的校正：

1. 將功能選擇鈕調到 pH 位置。
2. 將電極放入 pH = 7 的緩衝溶液 (Buffer) 中，調整溫度鈕至緩衝液的溫度。當電極浸入緩衝液或樣品溶液時，電極尖端如有氣泡，輕輕搖盪電極以除去氣泡。
3. 調整標準化控制鈕至數字顯示為 7.00，再將功能選擇鈕調至 standby 位置。
4. 以去離子水 (Deionized water) 洗滌電極，然後將電極放入第二種緩衝溶液 (pH = 4) 中。
5. 將功能選擇鈕調至 pH 處，調整斜率控制鈕直到數字顯示緩衝液正確的 pH 值 (4.00)。
6. 以去離子水洗滌電極，將功能選擇鈕調回 standby 位置。

測樣品溶液的 pH 值：

7. 將功能選擇鈕調到 pH 位置。
8. 將電極放入樣品溶液中，調整溫度鈕至樣品溶液的溫度 ($^{\circ}\text{C}$)。
9. 待數字顯示穩定時，記錄讀數。
10. 對每一個新測樣品，重複步驟 8 和 9 的操作。

學生編號 _____

樣品編號 _____

第24屆國際化學奧林匹亞
實作測驗 答案卷
1992年7月14日 星期二

1. (8分)

- (a) 在步驟2中，樣品的 pH 值為何？ _____
- (b) 在步驟4中，過濾後之溶液的 pH 值為何？ _____
- (c) 在步驟13中，冷卻後之溶液的 pH 值為何？ _____

2. (16分)

- (a) 你用以標定 EDTA 溶液時，所精稱的 CaCO_3 質量為何？ _____
- (b) 計算在滴定標準的 Ca^{2+} 溶液時，EDTA 滴定液的平均體積。請在表中列出三次實驗所用之滴定液體積，並計算平均值。

_____ 平均值 _____

- (c) 經上述標定後之 EDTA 溶液的莫耳濃度為何？ _____
- 請在紙上寫下所有計算過程。

3. (10分)

- (a) 計算在滴定飽和之 CaCO_3 及 CO_2 溶液時，EDTA 滴定液之平均體積。請在表中列出三次實驗的滴定液體積，並計算其平均值。

_____ 平均值 _____

- (b) 在飽和之 CaCO_3 及 CO_2 的溶液中， CaCO_3 的溶解度為何？
(以體積莫耳濃度表示) 請在紙上寫出所有計算過程。 _____

4. (10分)

- (a) 計算在滴定飽和之 CaCO_3 但不含 CO_2 之溶液時，滴定液 EDTA 之平均體積。請在表中列出三次滴定的體積，並計算其平均值。

_____ 平均值 _____

- (b) 在飽和之 CaCO_3 但不含 CO_2 之溶液中， CaCO_3 的溶解度（以體積莫耳濃度表示）請在紙上列出所有計算過程。_____

5. (8 分)

- (a) 寫出當 CaCO_3 溶於純水中時，濃度會增加的所有離子。
 (b) 下列有兩種 CaCO_3 飽和溶液的簡單描述，圈出 CO_3^{2-} 濃度較高者。

溶有 CaCO_3 及 CO_2 之飽和溶液

溶有 CaCO_3 但不含 CO_2 之飽和溶液

- (c) 當溶液中之 CO_2 被趕出後， CaCO_3 的溶解度是增加、減少或不變？請圈出正確答案。

增加

減少

不變

(上承第 75 頁)

配合各小題。小題(e)是要寫 NH_4MnO_4 分解成 MnO_2 及 N_2 或 Mn 及 N_2 的平衡方程式，各占 1.5 分。這種氧化還原方程式已給氧化與還原的產物，只要方程式的平衡，我們的學生一般以目視法即可完成。小題(g)是以 Nernst 方程式計算 0.00100 M 的 MnO_4^- 在 $\text{pH} = 4.0$ 條件下的還原電位，這也是我們的學生所擅長的，只有一位學生因計算上的誤差扣 0.25 分，總而言之，這一題看起來雖然相當陌生，但是配分對我們的學生非常有利，所不熟悉的配分很少，而且小問題分得很細，易於推斷作答。

9. 第九題 (12 分)

本題是判斷數種費洛蒙的各種反應產物及其可能的異構物。費洛蒙是昆蟲用以通訊及交配所分泌的一些化合物或某些化合物的混合物。我們的高中生甚至大學生對其化學所知不多。雖然如此，這一題的得分率還得 83%，也難能可貴。