

第二十三屆國際化學奧林匹亞競賽試題

—1991年7月7日～15日，波蘭，羅茲—

方泰山、施正雄

國立臺灣師範大學化學系所

前 言

第廿三屆國際化學奧林匹亞（IChO）競賽，已於本年（一九九一年）七月七日至十五日，在波蘭羅茲舉行。筆者之一奉教育部核定前往競賽會場為觀察員，觀察報告已分別刊在本刊⁽¹⁾及中國化學會季刊「化學」⁽²⁾。為迎接明年在美國匹茲堡及華盛頓特區舉行的第廿四屆國際化學奧林匹亞，教育部已成立中華民國化學奧林匹亞指導委員會及執行工作小組正積極進行各項工作。第廿三屆 IChO 競賽試題及其解答評分標準⁽³⁾，將分別在本期及下期刊出，以饗讀者，並歡迎有志的在學高中生經由下列流程圖加入競試的選拔行列。（見次頁）

試 題

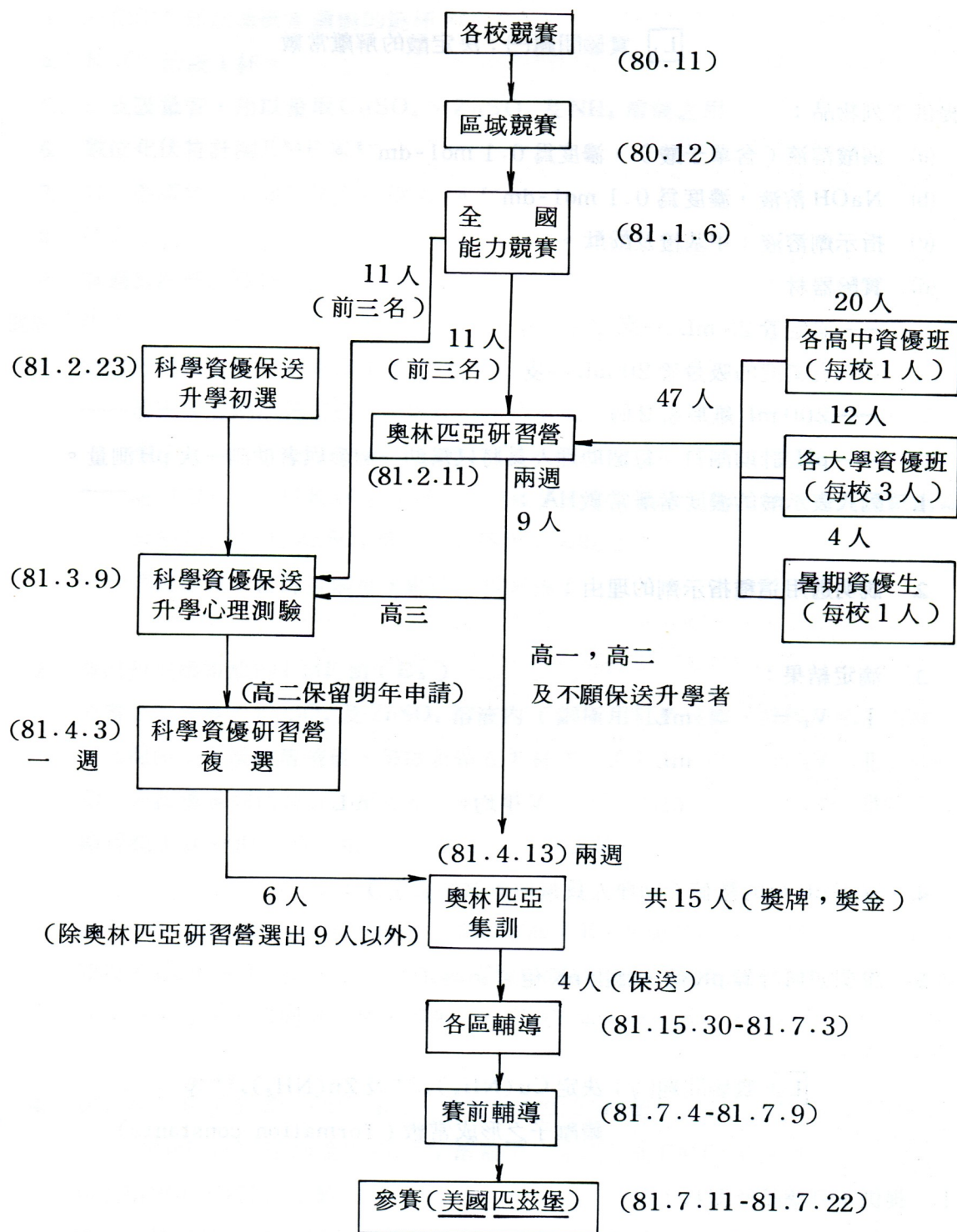
第一部份 實驗試題

（1991年7月9日，上午8時～下午1時）

實驗部分分成二大部分，每一部分兩小時。完成第一部分實驗後，將所有的作答紙交給助理人員，然後離開實驗室，休息30～45分鐘。享用茶點（飲料、咖啡或茶，任你挑選）。

飲用茶點後，進到另一間實驗室，以便完成第二部分的實驗。兩小時後，將試卷交回。

若有疑問，請詢問助理人員。



姓名： 國名： 號碼： 成績（點數）：

L₁ 實驗問題(一)：決定酸的解離常數

提供下列物品：

- (a) 弱酸溶液（含單子酸），濃度為 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。
- (b) NaOH 溶液，濃度為 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。
- (c) 指示劑溶液：甲基橙及酚酞。
- (d) 實驗器材：
 - 滴定管 25 mL 一支
 - 有刻度的吸量管 20 mL 一支
 - 200 mL 錐形瓶 2 個
 - pH 計助測員，每個助理人員將只幫助一個參與者助測一次 pH 測量。

1. 列式表示酸的濃度解離常數 HA：

2. 說明選用這種指示劑的理由：

3. 滴定結果：

I. $V_1 =$ mL

II. $V_2 =$ mL

III. $V_3 =$ mL $V_{\text{平均}} =$ mL

4. 寫下 pH 值的數值（助理人員幫你測試的數字）：

5. 證明如何計算 pK 值，寫出 pK 值。

L₂ 實驗問題(二)：決定 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 及 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 等

錯離子之形成常數（formation constants）

I. 提供下列藥品及器材：

- 1. 兩個燒杯各安放銅、鋅電極 1 支。

2. CuSO_4 、 ZnSO_4 及 NH_3 溶液各 1 瓶。
3. 一個附有條狀濾紙當鹽橋的燒杯。
4. KNO_3 溶液 1 杯。
5. 三支吸量管，用以量取 CuSO_4 、 ZnSO_4 及 NH_3 溶液之用。
6. 數位化伏特計測 EMF 用。
7. 紅、藍導線用以連接電池電極用。
8. 塑膠滴管。
9. 有適當記號之玻棒。

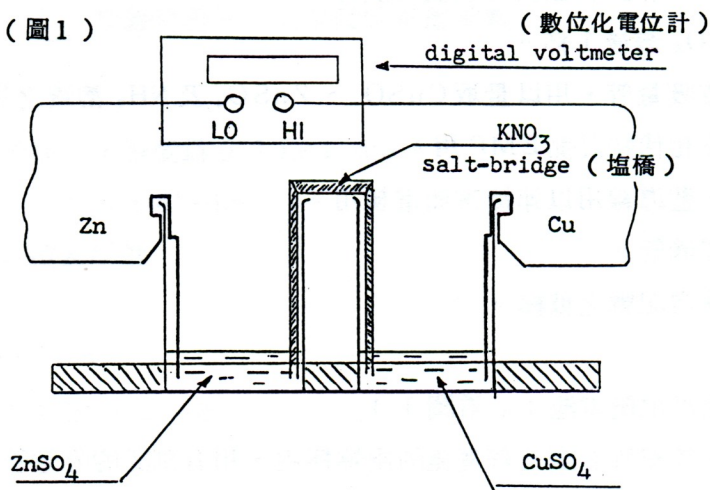
實驗方法：

1. 建立丹尼爾電池：（看圖 1）
 - 於安置有銅及鋅電極的兩燒杯內，用有刻度的吸量管移送 20 mL 的 CuSO_4 溶液及 ZnSO_4 溶液入內，以建立 Cu/Cu^{2+} 及 Zn/Zn^{2+} 半電池。
 - 沾濕濾紙（沾以 KNO_3 溶液）。濾紙僅能用來沾濕 KNO_3 。然後將濾紙兩端置於 CuSO_4 及 ZnSO_4 溶液內當鹽橋（看圖 2）。
 - 連接導線（紅的接銅極，藍的則接鋅極）。
2. 測出丹尼爾電池的 EMF 值（ E_A ）

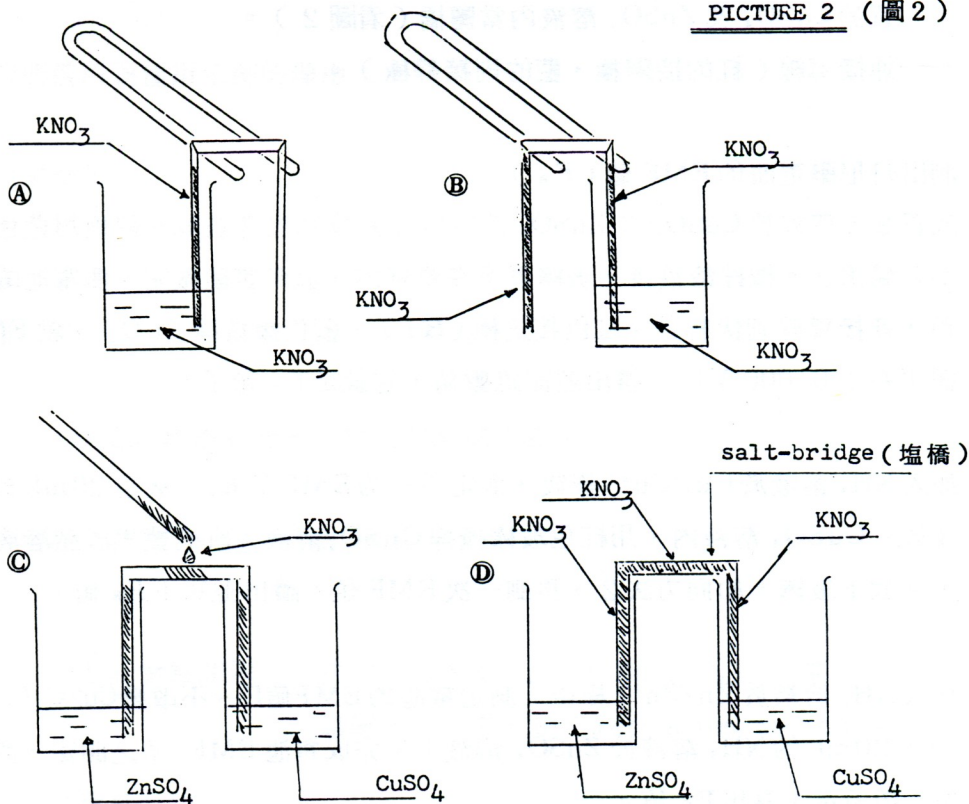
放置 2 支玻棒於 CuSO_4 及 ZnSO_4 溶液內（銅極用紅色玻棒，鋅極用藍色玻棒，不要混淆）。攪拌溶液後，玻棒就留在燒杯內，直到實驗做完。測電池的 EMF 值，連接導線到伏特計，紅色接正極（HI），藍色接負極（LO），當 EMF 數值顯現在 $\pm 0.000 \text{ V}$ 時，讀出並記錄數值，這就是 E_A 值了。
3. 加入 NH_3 溶液於 Cu/Cu^{2+} 極後，測定電池的 EMF 值 E_B 。吸量 20 mL 的 NH_3 溶液放入 CuSO_4 溶液內，用紅色玻棒攪拌 CuSO_4 溶液，直到藍黑清澈溶液出現為止。放下玻棒，如同方法 2，再測一次 EMF 值。讀出並寫下 E_B 值。
4. 加入 NH_3 溶液於 Zn/Zn^{2+} 極後，測定電池的 EMF 值 E_C 。不改變 $\text{Cu}/\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ，加入 20 mL 的 NH_3 溶液於 ZnSO_4 溶液中。完成電池 EMF 值之測定，測定方法如上項所示，寫出 E_C 值。

注意：移送 NH_3 溶液時只能用安全吸球滴量管！（請看所附指引）。

PICTURE 1 (圖1)



PICTURE 2 (圖2)



II. 理論考量：

1. 利用測得之電池 emf，找出每一電極之電位。

奈恩斯特方程式 (Nernst equation) 是有關電位與離子濃度的方程式。

計算物理—化學所需運用之常數如下：

氣體常數 $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

法拉第常數 $F = 96487 \text{ C mol}^{-1}$

2. CuSO_4 、 ZnSO_4 及 NH_3 溶液標示於瓶子的濃度是 $\text{mol}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ 作單位。因此需適當地加以轉換成以 mol dm^{-3} 為單位。各溶液之密度為溫度之函數如下所示：

CuSO_4 : $d_{\text{CuSO}_4} = 1.0923 (\text{kg dm}^{-3}) - 0.0002700 (\text{kg dm}^{-3} \text{K}^{-1}) \times T$

ZnSO_4 : $d_{\text{ZnSO}_4} = 1.0993 (\text{kg dm}^{-3}) - 0.0002900 (\text{kg dm}^{-3} \text{K}^{-1}) \times T$

NH_3 : $d_{\text{NH}_3} = 1.0740 (\text{kg dm}^{-3}) - 0.0002800 (\text{kg dm}^{-3} \text{K}^{-1}) \times T$

3. 爲了簡化計算，必須假設加入 NH_3 以後，溶液中僅含 $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$ 、 $\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}$ 及 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 等三中離子。
4. 兩電池，由於鹽橋的架設而造成的擴散電壓可忽略。

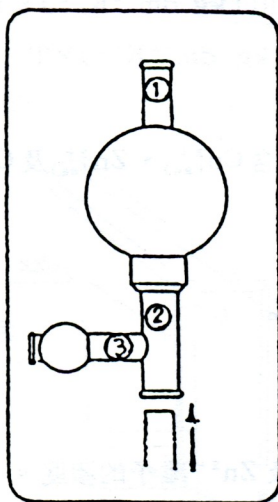
III. 回答下列問題：

1. 計算未加入錯化劑 NH_3 之前丹尼爾電池內的 Cu^{2+} 及 Zn^{2+} 離子的濃度。
2. 計算丹尼爾電池的標準 EMF 值 E° 。
3. 運用錯合化性，計算 NH_3 溶液的濃度。
4. 計算 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$ 及 $[\text{NH}_3]_{\text{B}}$ 在 B-type 電池中的濃度，即，加入錯合劑於 CuSO_4 溶液後之濃度。
5. 計算熱力學形成常數， $\beta_4(K_{\text{B}})$ 及求 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 離子之 $\beta_4(K_{\text{B}})$ 值。

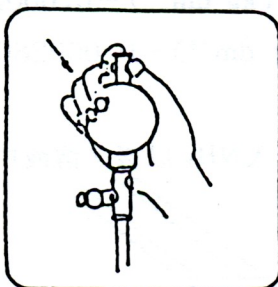
6. 計算在C-Type 電池的 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$ 及 $[\text{NH}_3]_c$ 濃度，即加入 NH_3 到 Zn/Zn^{2+} 電極後。
7. 計算熱力學形成常數， $\beta_4(K_c)$ 及 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 離子之 $\beta_4(K_c)$ 值。
8. 完成下列表格空白部分：（見次頁）

安全吸球操作法：

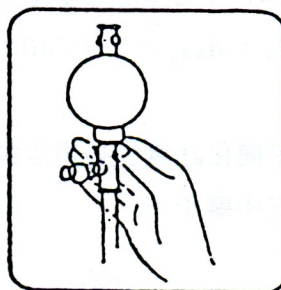
1. 數字①、②、③表示通氣閥的位置。
2. 操作次數如下列圖所示。



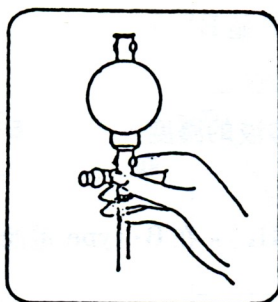
圖一：朝②的方向插入吸量管。



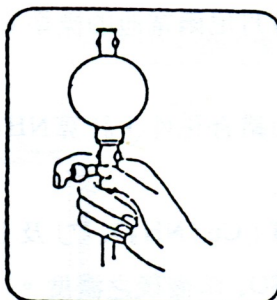
圖二：排出空氣：以食指及大拇指擠壓①的位置，同時運用其餘三指壓縮圓球。



圖三：吸入溶液，直接壓縮②的位置，即可吸入溶液。



圖四：提起及排空：直接壓縮③位置即可排出所需的液體量。



圖五：指示：爲了排出全部液體，壓縮③位置並同時壓縮邊球部分。

姓 名	國 別	號 碼

量 度	單 位	數 值	點 數	量 度	單 位	數 值	點 數
T	K			$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$		
d_{CuSO_4}	$\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$			$[\text{NH}_3]_I$	$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$		
d_{ZnSO_4}	$\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$			$f[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	—		
d_{NH_3}	$\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$			$\ln k_1$	—		
$a(\text{Cu}^{2+})$	$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$			k_1			
$a(\text{Zn}^{2+})$	$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$			E_c	V		
$C_{\text{Cu}^{2+}}$	$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$			$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$		
$C_{\text{Zn}^{2+}}$	$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$			$[\text{NH}_3]_{II}$	$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$		
C_{NH_3}	$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$			$f[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	—		
E_A	V			$\ln k_2$	—		
E°	V			k_2	—		
E_B	V						

已知：

(共 25 點)

$$f_{\text{Cu}^{2+}} : 0.17$$

$$f_{\text{Zn}^{2+}} : 0.24$$

第二部份 理論試題

(1991年7月11日, 8~13時)

T₁ 問題 1

利用適當的方程式與計算, 來解釋下列的事實。你必須以數字來證明你所做的任何假設。

假設「溶解」意即在 298 K 的溫度下, 1 dm³ 的溶液中溶有 0.1 mol 的硫化物。
假設 Cu²⁺_(aq) 無法與氫離子形成穩定的錯合物。

1. Tl₂S 溶於 1 M 的任何強單質子、非錯合性 (non-coordinating)、非氧化性等的酸。
2. CuS 不溶於 1 M 的 HCl, 但溶於 1 M HNO₃, 必要的常數值是:
——標準氧化還原電位: $E_{S^{0}/S^{2-}}^0 = -0.48 \text{ V}$; $E_{NO_3^-/NO_{ag}}^0 = 0.96 \text{ V}$
——酸的解離常數: $pK_a(H_2S) = 7$; $pK_a(HS^-) = 13$
——溶度積, K_{s0} , 對下列的硫化物為

$$K_{s0}(Tl_2S) = 10^{-20}; K_{s0}(CuS) = 10^{-35}$$

在 $T = 298 \text{ K}$ 時, NO 在 H₂O 中的溶解法是 $2.53 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^3$

$$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}; F = 96487 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

T₂ 問題 2

具有 R-CO-CH₃ 結構之化合物, 可與碘於強鹼性溶液中進行如下之反應 (碘仿反應): $R-CO-CH_3 + 3 I_2 + 4 NaOH \rightarrow RCOONa + CHI_3 + 3 H_2O + 3 NaI$

原子量: H = 1, C = 12, O = 16, Br = 80, I = 127

試由所提供資料, 回答下述問題:

- 2.1 純化並分析聚合物 X (C: 88.25 % 及 H: 11.75 %) 在稀溶液中聚合物 X 可與溴及臭氧反應。

聚合物 X 熱裂解後, 可產生沸點 34° C 之揮發性液體 Y (88.25% C 及 11.75% H), 反應之產率約為 58 % (反應亦生成沸點較高之產物, 有些來自於 X 的裂解, 有

些則來自於 Y 的狄爾 - 阿德爾形式之環化反應) Y 的蒸氣密度為氫的 34 倍。

Y 與溴反應所得之產物，含溴質量 82.5 %。

Y 於溫和還原後，進行臭氧化反應，得到化合物 A 和 B，此兩產物之莫耳數比

A : B $\approx$ 2 : 1，而只有化合物 B 能進行碘仿反應。

(a) 決定化合物 Y 的分子式及分子量。

(b) 寫出化合物 Y、A 及 B 之結構式。

(c) 寫出 Y 與溴之反應方程式。

2.2 以 13.6 g 的 X 進行催化氫化反應，需 0.2 莫耳的氫氣，在還原反應後，進行臭氧化反應，可產生化合物 Z (60 % C、8.0 % H)。

(a) 寫出化合物 Z 之分子式，及化合物 X 之不飽和程度？

2.3 化合物 Z 與斐林試液可進行反應，溫和的氧化反應，可使化合物 Z 產生 C 酸，使用氫氧化鉀水溶液滴定 C 酸 (以酚酞作為指示劑)：

0.116 克的 C 酸可中和 0.001 莫耳氫氧化鉀水溶液。

2.90 克 C 酸進行碘仿反應，可產生 9.85 克的碘仿 (CHI_3) 酸化鹼性濾液，可得化合物 E。

(a) 化合物 C 的原子量為何？

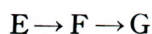
(b) 化合物 Z 的官能基為何？

(c) 寫出兩個化合物 E 的可能結構？(已刪除記點)

2.4 化合物 E 加熱後會失去水分子而生成化合物 F，而在過量酸化了的乙醇迴流的情形下，化合物 E 與 F 將生成同樣的產物—化合物 G ($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$)。

(a) 寫出化合物 C、E、F、G 和 Z 的結構式。

(b) 寫出下述化合物轉換時所須進行之反應 (不須平衡)。



2.5 化合物 X 有屬於有規立體異構性質之異構物存在。

(a) 畫出化合物 X 兩個可能的異構物之部分結構 (至少須包含 3 個單體)。

T₃ 問題 3

型式 II 的電極及其水溶液，是以金屬表面電鍍一微溶性該金屬鹽類，且浸入含有該電鍍微溶性鹽類陰離子的可溶性鹽類溶液中，銀—氯化銀電極 $\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{Cl}^-$ 和甘汞電極 $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ ，就是此類型電極的實例。建立起以上電極的可逆電池的標準電位 (emf)，可表示為： $(-)\text{Ag}, \text{AgCl} \mid \text{KCl}_{(\text{aq})} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}(+)$ ，其 $E^\circ = 0.0455\text{V}$ ，

在 $T = 298\text{K}$ ，電池的溫度係數為 $\frac{dE}{dT} = 3.38 \times 10^{-4} \text{VK}^{-1}$

1. 寫出分別在電極兩端所進行的反應，並寫出電池的總反應方程式。
2. 計算在 $T = 298\text{K}$ 自由能的改變量 (Gibbs free energy change) 即 $\Delta G^\circ(298\text{K})$ 所得的數值大小。又其數值代表什麼意義？
3. 在 $T = 298\text{K}$ ，計算該電池的亂度 (熵) (entropy) 和熱含量 (焓) (enthalpy) 的改變量。

已知： $\Delta S = nF \frac{dE}{dT}$ 。

4. 已知 Ag/Ag^+ 電極的標準電位為 $E^\circ = 0.799\text{V}$ ，且 AgCl 的溶解度積為 $K_{\text{sp}} = 1.73 \times 10^{-10}$ ，試計算 $\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{Cl}^-$ 電極的標準電位值，並導出標準電位 $E^\circ_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}$ 和 $E^\circ_{\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{Cl}^-}$ 之間的相關性。
5. 類似部分 4 的說明，計算 Hg_2Cl_2 的溶解度積，若已知 $\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}$ 電極的標準電位為 $E^\circ = 0.798\text{V}$ (已知常數： $F = 96487 \text{C mol}^{-1}$ ， $R = 8.314 \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ， $T = 298\text{K}$)。

T₄ 問題 4

公式 $E_n = -2.18 \times 10^{-18} / n^2 \text{J}$ (J 表示焦耳，為能量的單位)。式中的 n 是主量子數。計算 (表示出所有的單位)：

1. 第一激發與第六激發態 ($n \geq 2$) 分別和基態 ($n = 1$) 間的能差。
2. 來曼系在何種光譜的範圍內？
3. 並解釋一個自來曼系的第一或第六條線所發射的單光子，能否游離：
 - (a) 另一個在基態的氫原子。
 - (b) 在銅晶體內的銅原子。

銅電子的功函數 $\Phi_{\text{Cu}} = 7.44 \times 10^{-19} \text{ J}$
4. 由來曼系的第一及第六條線的光子與一個 Cu 晶體作用產生的游離過程所發射的電子的德布羅依 (de Broglie) 波長。

已知常數：

蒲朗克常數 $h = 6.6256 \times 10^{-34} \text{ Js}$

$m_e = 9.1091 \times 10^{-31} \text{ kg}$

$C = 2.99792 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$

T₅ 問題 5

許多碳氫化合物的鹵素衍生物被廣泛的應用在工業上，以及農業的殺蟲用途上，這些具有劇毒和高變性的混合物（以 X 表示）可用做變壓器的介電性液，塑性劑的熱交換媒介，以及殺蟲劑的起始物和溶劑。這些物質非常實用，但却極具毒性，在普遍使用的情況下，即使少量的 X，也可對環境造成污染。由於殘留的鹵素衍生物會沉澱在水中和像被捕食的魚類、鳥類等有機生物中，逐漸累積的結果，將影響這些生物的部份功能。如何除去這類有毒物質，已是一個十分值得注意、探討的主題。

I. 關於碳氫化合物：

將 0.25 莫耳的碳氫化合物 A 置於鐵管中，加進沸石並加熱至約 1000 K，可得到產率 80 %（也就是 15.4 克）的化合物 B 以及 2.40 立方公寸（295 K，102 KPa）的氫氣。

II. 關於產物：

1. 將下列敘述併入思考，以建立所有化合物C、D、E、F和G之結構：

- (a) 在化合物B中，有微弱的活性效應： $K_{ortho} > K_{para}$ (ortho-表鄰位，para-表對位)
- (b) 第一個與環進行反應的鹵素，其反應位置具極大的選擇性： $K_{para} \gg K_{ortho}$
- (c) 化合物D和F的構形之一，具有對稱中心。

2. 化合物E的質譜說明：

- (a) 應用公式： $(X+Y)^n$ ，可解釋同位素離子同位素峰的數目及相對強度。

n：當分子中出現具兩種同位素的元素時，分子所包含此種元素的原子數目，即以n來表示。

X、Y：同位素的相對藏量。

例如：在乙烷中（不包含氫的同位素）， $n = 2$ (^{12}C 和 ^{13}C)，X、Y則分別為98.89和1.11。

在質譜中，將可看到三條同位素峰出現，它們的相對強度分別如下：

$$\begin{aligned} M : (M+1) : (M+2) \\ = 98.89^2 : 2 \times 98.89 \times 1.11 : 1.11^2 \end{aligned}$$

- (b) 在化合物E的質譜中，C和H的同位素效應可忽略不計，因為它們的量極小。
- (c) 各鹵素元素之同位素相對藏量分別如下：

$$^{19}\text{F} : 100\%$$

$$^{35}\text{Cl} : 75.53\%$$

$$^{79}\text{Br} : 50.54\%$$

$$^{127}\text{I} : 100\%$$

$$^{37}\text{Cl} : 24.47\%$$

$$^{81}\text{Br} : 49.46\%$$

III. 化合物B的反應結果：

在路易士酸的存在下，化合物B與鹵素反應後，可得到化合物C、D、E、F和G等鹵素衍生物的混合產物。

由化合物C到G，其所包含的鹵素原子數愈來愈多（每次增加1個原子）。由C到

F，皆只有一個可能的異構物出現。而化合物G則無此種選擇性，它的三個異構物 G_1 、 G_2 和 G_3 可在混合物中發現。

理論上，所有的化合物都有立體異構（旋光異構）的性質，但化合物C至F則因消旋作用而未出現此性質。

然而，消旋作用不易使 G_1 、 G_2 和 G_3 的旋光異構性質消去，尤其對 G_3 更是困難。

化合物E的質譜中，有三條同位素峰出現，它們的相對強度約為1:1:0.3（其他的同位素峰則因強度極小，無法觀測）。

IV. 問題：

- 寫出化合物A、B、C、D、E、F、 G_1 、 G_2 和 G_3 之結構式。
- 指出參與反應的鹵素為何？並說明理由。
- (a) 畫出化合物D的旋轉異構物分別在 $\varphi = 0$ 、 $\frac{\pi}{2}$ 、 π 及 $\frac{3}{2}\pi$ 等角度時之立體結構（定最大能量時之組態為 $\varphi = 0$ ）（ φ 表雙面夾角或扭轉角）。
(b) 圖示化合物C及D在“C—C”鍵角度變化的同時，能量轉換的大致情形。
- 排列出異構物 G_1 、 G_2 和 G_3 消旋作用的難易程度，並解釋原因。
- 以立體形式畫出化合物 G_3 的鏡像異構物。
- 試提供一個能破壞類似X的化合物的化學反應或生物方法。

T₆ 問題 6

經由接觸程序（contact process）以形成硫酸乃是基於 SO_2 經催化而氧化成 SO_3 ，且用水及／或濃硫酸吸收 SO_3 。在一般的工廠內，離開催化室的導出氣體包含有 N_2 、 O_2 、少量的 SO_2 以及約10%（體積比）的 SO_3 ，導出的氣體直接進入吸收系統，在系統內， SO_3 將被轉換為98%（質量比）的硫酸或是發煙硫酸（oleum）。（oleum

係指硫酸和 SO_3 的混合物，其中質量百分比含有20%的 SO_3 ）。

請回答下列問題：

1. 假設發煙硫酸為唯一的最終產物，
 - (a) 計算每 1000 m^3 的導出氣體中所需的水質量為若干？
假設溫度為 273 K ，且壓力為 101.3 KPa ，
 - (b) 計算在此條件下，每 1000 m^3 的導出氣體中，有多少質量的發煙硫酸形成。
2. 假設只有98%的硫酸被形成，
 - (a) 計算每 1000 m^3 的導出氣體，所需的水質量為若干？
 - (b) 計算98%硫酸形成的質量。
3. 在上述的工業過程中，發煙硫酸和98%的硫酸是以質量比 X 產生，其中 $X = \frac{m_1}{m_2}$ （ m_1 指發煙硫酸的質量， m_2 指98%硫酸的質量），
 - (a) 找出函數 $y = f(x)$ ，用以描述每 1000 m^3 的導出氣體（表示為“ y ”）與所需消耗的水（表示為“ x ”）之間的質量關係。
 - (b) 證明在1與2中的數值，乃符合你所找出的函數關係。