

國際化學奧林匹亞試題

及其解答彙編(十)

魏明通

國立臺灣師範大學科學教育中心

第十三屆國際化學奧林匹亞試題

西曆 1981 年於保加利亞伯加斯市舉行

試題

一、某單質 A 依照圖 1 的過程發生化學變化，圖中只寫出含 A 元素的產物。

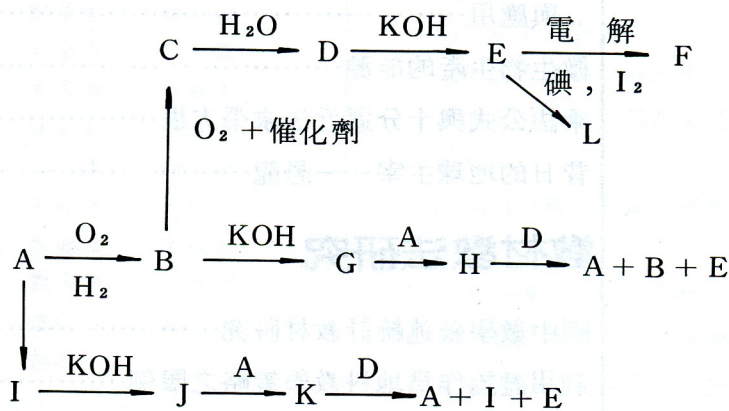


圖 1

1. A 是固體物質，不溶於水。
2. B 和 I 都是可溶於水的氣體物質。
3. E, F, J 和 K 都是可溶於水的固體物質。
4. B, G, H, I, J 和 K 的水溶液與 F 反應所生成的產物都是 E 和 D。
5. 下列化學反應都在碘的水溶液的作用下發生：



試寫出圖 1 所有化學反應的平衡化學方程式。

二、順丁烯二酸 (H_2A) 為一種二元弱酸。設總濃度為 C，且有下列關係式：

$$\alpha_0 = C_{H_2A} / C, \alpha_1 = C_{HA^-} / C, \alpha_2 = C_{A^{2-}} / C$$

當 $pH = 1.92$ 時, $\alpha_0 = \alpha_1$

$pH = 6.22$ 時, $\alpha_1 = \alpha_2$

問題 1. 試計算順丁烯二酸的第一游離常數 K_1 及第二游離常數 K_2 。

2. 計算 $pH = 1.92$ 及 $pH = 6.22$ 時的 α_0, α_1 及 α_2 值。

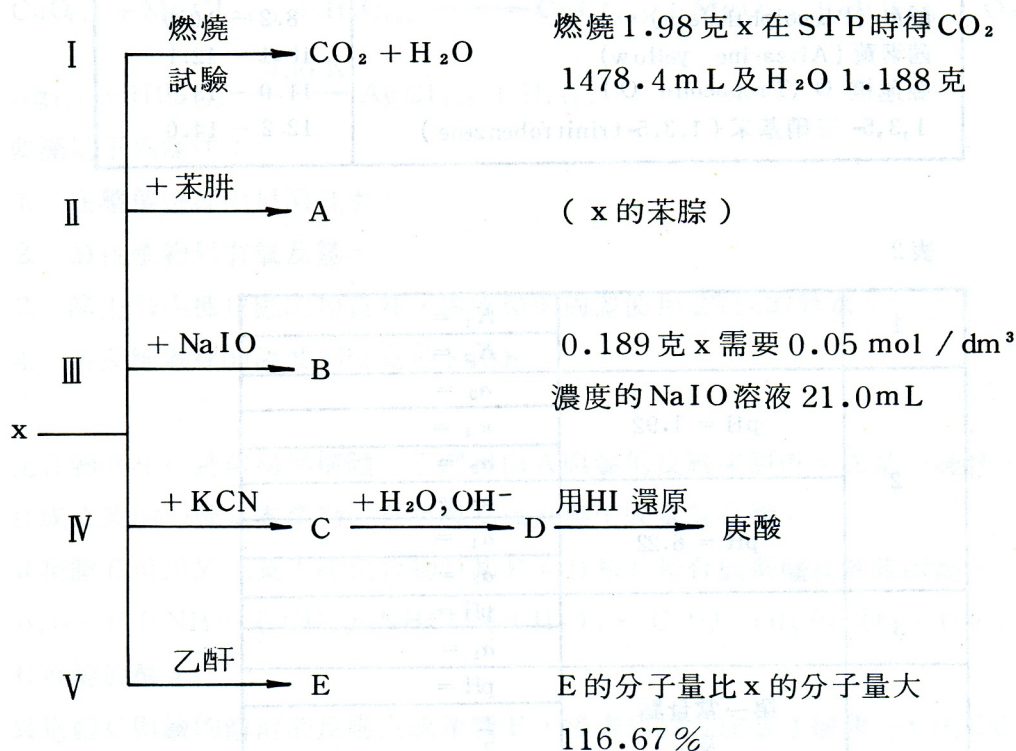
3. 試求 α_1 呈最大值時的 pH 值及此時之 α_1 值。

4. 使用 $0.1M$ 氫氧化鈉溶液滴定 $0.1M$ 的順丁烯二酸, 求第一當量點及第二當量點所使用的指示劑為下表 1 中各為那幾種?

將正確的答案填入於表 2。

註: 所有的活性係數均設為 1。

三、 x 是從天然物中分離而得的化合物, 為確定 x 的結構式, 得到下列實驗結果:



問題:

1. 從以上實驗結果, 對 x 的組成及結構可得到什麼結論? 請簡單明確地推理這些結論於下表而不寫推理過程:

I _____
II _____

指 示 劑	pH 變色範圍
甲基綠 (Methyl green)	0.1 - 2.0
金蓮橙 OO (Tropaeolin OO)	1.4 - 3.2
2,4-二硝基苯酚 (2,4-dinitrophenol)	2.4 - 4.0
溴酚藍 (Bromophenol blue)	3.0 - 4.6
剛果紅 (Congo red)	3.0 - 5.2
甲基紅 (Methyl red)	4.4 - 6.2
溴酚紅 (Bromphenol red)	5.0 - 6.8
溴瑞香草酚藍 (Bromthymol blue)	6.0 - 7.6
酚紅 (Phenol red)	6.8 - 8.0
甲酚紅 (Cresol red)	7.2 - 8.8
瑞香草酚藍 (Thymol blue)	8.0 - 9.6
酚酞 (Phenolphthalein)	8.2 - 10.0
茜素黃 (Alizarine yellow)	10.1 - 12.1
金蓮橙 O (Tropaeolin O)	11.0 - 13.0
1,3,5-三硝基苯 (1,3,5-trinitrobenzene)	12.2 - 14.0

表2

1		$K_1 =$
		$K_2 =$
2	pH = 1.92	$\alpha_0 =$
		$\alpha_1 =$
		$\alpha_2 =$
	pH = 6.22	$\alpha_0 =$
		$\alpha_1 =$
		$\alpha_2 =$
3		pH =
		$\alpha_1 =$
4	第一當量點 及 指示劑	pH =
		1.
		2.
		3.
		4.
	第二當量點 及 指示劑	pH =
		1.
		2.
		3.
		4.

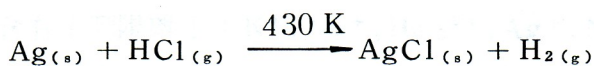
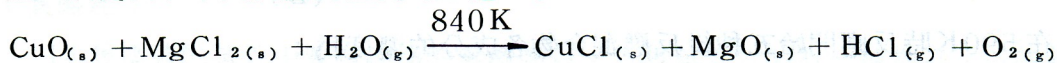
III _____

IV _____

V _____

2. 根據上題，寫出 x 的結構式。
3. 寫出物質 A、B、C、D、E 及庚酸的結構式。
4. 天然物中結構式與 x 相同的是什麼？寫出它的名稱，並以最佳方式寫其結構。
5. 寫出 x 的另三種化學性質。這些性質與問題 2 所得 x 的結構式無關。

四、水的熱分解反應， $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ ，在 1700 K 以上仍十分困難（ $\alpha = 10^{-3}$ ）。然而若在一化學循環中，通過一系列的化學反應，在 800 ~ 900 K 就可使其發生。試提出以下列反應為基礎的上述循環：



要滿足下列條件：

1. 在整個過程中只消耗水。
2. 最後產物只有氧及氫。
3. 除上列兩種反應的物質外，構成循環尚需使用 25 % 的氨水。
4. 各反應過程的溫度不得高於 840 K。

五、化合物 B 和 C 是結構異構體，它們可由 A 與氯的反應來製得。A 是一種烴，是有機合成工業的一種基本產物。它能與臭氧反應生成臭氧化物。

異構體 B 可用於工業生產化合物 D 和 E。D 和 E 是合成聚醯胺纖維耐綸，

$6,6\text{-H} \text{---} \text{NH} \text{---} (\text{CH}_2)_6 \text{NHCO} \text{---} (\text{CH}_2)_4 \text{---} \text{CO} \text{---}$ 的原料，D 可溶於鹼而 E 可溶於酸。

異構體 C 與鹼的醇溶液反應生成單體 F，後者用於合成氯丁橡膠 $\text{---CH}_2\text{CCl} = \text{CHCH}_2 \text{---}$ 。這種方法用於工業生產。

問題：

1. 寫出 A、B、C、D、E、F 的結構式並按 IUPAC 命名法寫出其名稱。
2. 寫出 A 和氯反應的機構，這種機構屬於什麼反應類型？在一般條件下兩種異構

體中那一種是主要產物？

3. 寫出下列化學反應式：

(1) 由B生成D和E

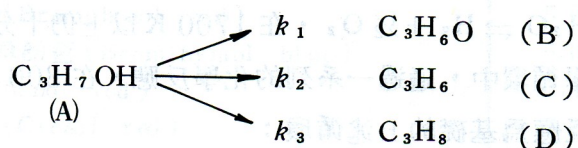
(2) 由C生成F

(3) A的臭氧化反應及其臭氧化物的水解。

4. 寫出由天然氣的主要成分的一種烴，生成A的工業方法之化學反應式。

5. 寫出構成氯丁橡膠的單本單元的可能立體結構式。

六、在催化劑五氧化二鈮的表面上，異丙醇以下式分解為其產物，滿足一級動力學方程。



在590 K時反應開始五秒後反應混合物各成分的濃度為：

$$C_A = 28.2 \text{ mmol} / \text{dm}^3$$

$$C_B = 7.8 \text{ mmol} / \text{dm}^3$$

$$C_C = 8.3 \text{ mmol} / \text{dm}^3$$

$$C_D = 1.8 \text{ mmol} / \text{dm}^3$$

問題：

1. 試問在此系中異丙醇的開始濃度。

2. 求反應 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} \xrightarrow{k} \text{產物}$ 的速度常數 k 。

3. 求異丙醇濃度 $C = C_0 / 2$ 的半生期 ($t_{1/2}$)。

4. 求速度常數 k_1 , k_2 和 k_3 。

5. 求 $t = t_{1/2}$ 時的 C_B 、 C_C 和 C_D 。

描述 t 時A的濃度變化的一級反應方程的形式是：

$$C_x = C_0 e^{-kt}$$

或 $\log(C_0 / C_A) = 0.4343 kt$

$$\ln(C_0 / C_A) = kt$$

將答案填入於下表：

1	$C_o =$
2	$k =$
3	$t_{1/2} =$
4	$k_1 =$
	$k_2 =$
	$k_3 =$
5	$C_B =$
	$C_c =$
	$C_d =$

七、(實驗題)

14 隻標號的試管中裝有純淨的無機物質。每隻試管只裝有一種物質。這些試樣含有下列陽離子： K^+ , Na^+ , Hg_2^{2+} , Ag^+ , NH_4^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{3+} 和下列陰離子： OH^- , NO_3^- , Cl^- , SCN^- , I^- , CO_3^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , $Fe(CN)_6^{4-}$, $Co(NO_2)_6^{3-}$ 。

試確定各試管中的物質。除可用試樣互相反應外，只供給濃度為 2 mol dm^{-3} 的鹽酸溶液。

在試卷上填寫如下事項：

1. 各試樣的化學式與號碼。
2. 寫出證明試樣中所存在該離子的離子方程式。

八、(實驗題)

使用下列試劑，確定試管中的試樣。

三氯化鐵 (2.5% 水溶液)，水，2,4-二硝基苯肼，Lucas 試劑 ($ZnCl_2-HCl$)，氫氧化鈉 (5% 溶液)，碳酸氫鈉 (5% 溶液)，濃鹽酸，斐林溶液 (含 Cu^{2+} 的鹼性溶液，是由等量斐林溶液 I，II 在使用前混合配製的)，多倫試劑 (10% 的溶液與濃度為 $2\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-1}$ 的氫氧化鈉溶液等量混合後滴入氨水至氫氧化銀完全溶解，使用前現配)。

1. 表中寫出觀察未知物與試劑反應的結果。
2. 寫出未知物的名稱 (IUPAC 制) 和結構式。

3. 寫出鑒定未知物所用反應的化學方程式；如不能寫就用反應式表示。

九、(實驗題)

用容量分析法同時測定碳酸鈉和碳酸氫鈉。

A. 步驟：

1. 以硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 為第一標準物質，標定鹽酸溶液 ($0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 的準確濃度。

原理：四硼酸鈉水溶液與鹽酸反應，生成硼酸 (H_3BO_3)。

步驟：取硼砂標準溶液 25.00cm^3 ，其濃度在 $0.05\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 左右（其準確濃度表示於量瓶上的標籤），注入於錐形瓶，加 1～2 滴甲基紅指示劑，使用鹽酸滴定至溶液由黃色轉變為橙色為止。至少重覆一次實驗，以 V_1 表示鹽酸的消耗量。

2. 用容量法滴定碳酸鈉和碳酸氫鈉混合物

步驟：在 250cm^3 量瓶中以經煮沸而除去二氧化碳的蒸餾水溶解試樣並稀釋至刻度。

- (1) 取試樣溶液 25.00cm^3 加 2 滴甲基橙，用鹽酸溶液滴定至黃色溶液恰好轉變為紅色，將溶液煮沸 2～3 分驅除二氧化碳，放冷後滴定至紅色。重做實驗至少一次，以 V_2 表示鹽酸的消耗量（取平均值）。
- (2) 取另一份試樣溶液 25.00cm^3 倒入錐形瓶中，加入 0.1mol dm^{-3} 的氫氧化鈉溶液 25.00cm^3 ，再加入 10% 氯化鋇溶液 10cm^3 和酚酞溶液 2 滴，在白色沈澱存在下，立即用鹽酸溶液滴定過量的氫氧化物。至少做兩次重覆實驗。以 V_3 表示鹽酸的消耗量（取平均值）。
- (3) 在無試樣存在下做(2)的空白實驗，以 V_4 表示鹽酸的消耗量（取平均值）。

計算試樣中的碳酸鈉和碳酸氫鈉的含量。

B. 實驗結果：

將實驗結果填寫於試卷中的表格內：

- (1) 標定鹽酸濃度的化學反應之離子方程式。
- (2) 同時測定碳酸鈉與碳酸氫鈉的反應之離子方程式。
- (3) 滴定硼砂溶液 25.00cm^3 時所消耗的鹽酸體積。
- (4) 計算鹽酸濃度 ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)。

(5) 鹽酸的消耗量 V_2, V_3 和 V_4 。

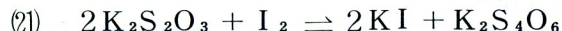
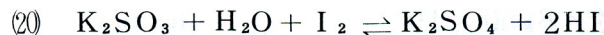
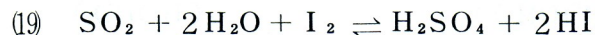
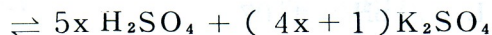
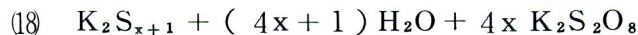
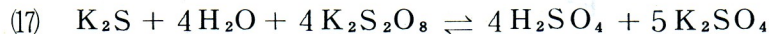
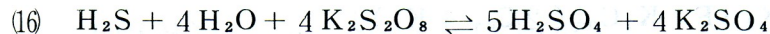
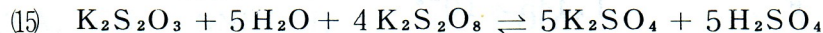
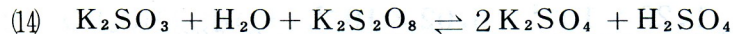
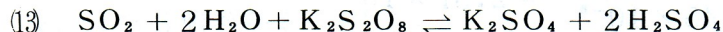
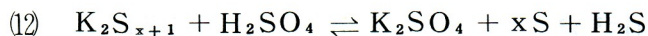
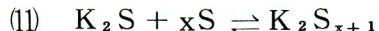
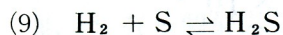
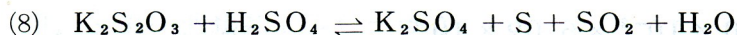
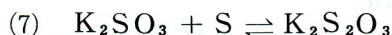
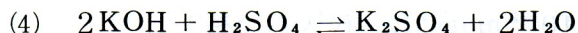
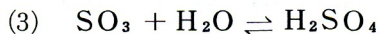
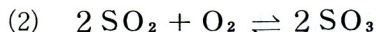
(6) 試樣中碳酸鈉和碳酸氫鈉的質量 (g)。

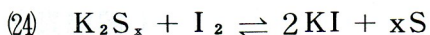
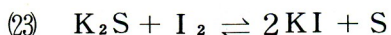
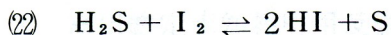
附： $M_{Na_2CO_3} = 105.989 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$M_{NaHCO_3} = 84.007 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

第十三屆國際化學奧林匹亞試題解答

參考題解





$\text{A} = \text{S}$, $\text{B} = \text{SO}_2$, $\text{C} = \text{SO}_3$, $\text{D} = \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{E} = \text{K}_2\text{SO}_4$, $\text{F} = \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$,

$\text{G} = \text{K}_2\text{SO}_3$, $\text{H} = \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{I} = \text{H}_2\text{S}$, $\text{J} = \text{K}_2\text{S}$, $\text{K} = \text{K}_2\text{S}_x$, $\text{L} = \text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$

二、1. $\alpha_0 = \alpha_1$ ($\text{pH} = 1.92$)

$$\text{K}_1 = \text{C}_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1.92} = 1.20 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\alpha_1 = \alpha_2$$
 ($\text{pH} = 6.22$)

$$\text{K}_2 = \text{C}_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}} = 10^{-6.22} = 6.02 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

2. 設 $\text{F} = \text{C}_{\text{H}^+}^2 + \text{K}_1\text{C}_{\text{H}^+} + \text{K}_1\text{K}_2$

$\text{pH} = 1.92$, $\text{C}_{\text{H}^+} = 1.20 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 代入上式得

$$\text{F} = 2.88 \times 10^{-4}$$

$$\alpha_0 = \alpha_1 = \frac{\text{C}_{\text{H}^+}^2}{\text{F}} = \frac{(1.20 \times 10^{-2})^2}{2.88 \times 10^{-4}} = 0.500$$

$$\alpha_2 = \frac{\text{K}_1\text{K}_2}{\text{F}} = \frac{1.20 \times 10^{-2} \times 6.02 \times 10^{-7}}{2.88 \times 10^{-4}} = 2.51 \times 10^{-5}$$

$\text{pH} = 6.22$ 時 $\text{C}_{\text{H}^+} = 6.02 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$

求得 $\text{F} = 1.445 \times 10^{-8}$

$$\alpha_0 = \frac{\text{C}_{\text{H}^+}^2}{\text{F}} = \frac{(6.02 \times 10^{-7})^2}{1.445 \times 10^{-8}} = 2.51 \times 10^{-5}$$

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \frac{\text{K}_1\text{K}_2}{\text{F}} = \frac{1.20 \times 10^{-2} \times 6.02 \times 10^{-7}}{1.445 \times 10^{-8}} = 0.500$$

$$3. (\alpha_1)' \text{C}_{\text{H}^+} = \frac{[\text{K}_1 \cdot \text{F} - \text{K}_1\text{C}_{\text{H}^+}(2\text{C}_{\text{H}^+} + \text{K}_1)]}{\text{F}^2} = 0$$

$$\text{C}_{\text{H}^+}^2 = \text{K}_1 \times \text{K}_2$$

$\text{C}_{\text{H}^+} = 8.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $\therefore \text{pH} = 4.07$

$$\text{F} = 1.034 \times 10^{-6}$$

$$\alpha_1 = \frac{\text{K}_1\text{C}_{\text{H}^+}}{\text{F}} = \frac{1.20 \times 10^{-2} \times 8.50 \times 10^{-5}}{1.034 \times 10^{-6}} = 0.986$$

當 $\alpha_0 = \alpha_2$ 時， α_1 達到極大值。

4. 第一當量點於 α_1 極大值，即 $\text{pH} = 4.07$ 處

$$\text{此時 } C_{\text{HA}^-} = C_{\text{NaHA}} = \frac{0.1}{2} = 0.05 \text{ mol/L}$$

第二當量點於鹼性區域，此時

$$C_{\text{OH}^-} = C_{\text{HA}^-}, C_{\text{A}^{2-}} = \frac{0.1}{3} - C_{\text{OH}^-} = 0.0333$$

$$C_{\text{H}^+}^2 = K_2 \cdot \frac{C_{\text{HA}^-}}{C_{\text{A}^{2-}}} = K_2 \cdot \frac{C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{A}^{2-}}} = K_2 \cdot K_w / (C_{\text{H}^+} + C_{\text{A}^{2-}})$$

$$C_{\text{H}^+} = (K_2 \cdot K_w / C_{\text{A}^{2-}})^{1/2} = \left(\frac{6.02 \times 10^{-7} \times 10^{-14}}{0.0333} \right)^{1/2}$$

$$= 4.25 \times 10^{-10} \text{ mol/L} \quad \therefore \text{pH} = 9.37$$

所用指示劑：溴酚藍、剛果紅；溴瑞香草酚藍、酚酞。

三、1. I. x 的實驗式為 CH_2O 。

II. x 有一個羰基 ($>\text{C}=\text{O}$)。

III. x 有一個醛基 ($-\text{CHO}$)。

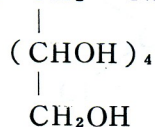
由 x 的分子量 $M = 180/n$ ，求 n 為醛基 ($-\text{CHO}$) 數。

IV. x 含六個碳原子的直鏈，含一個 $-\text{CHO}$ ，其分子式為 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ，分子量 $M = 180$ 。

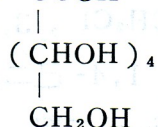
V. x 含 5 個羥基 ($-\text{OH}$)。

2. $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CHO}$

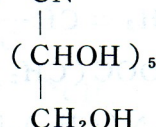
3.A. $\text{CH}_2 = \text{NNHC}_6\text{H}_5$



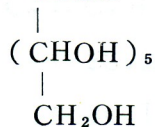
B. COOH



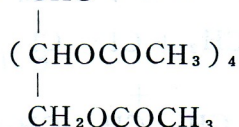
C. CN



D. COOH

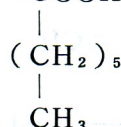


E. CHO

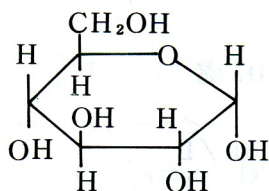


庚酸

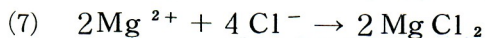
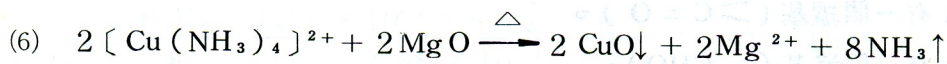
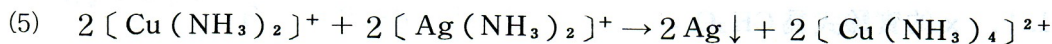
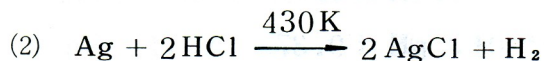
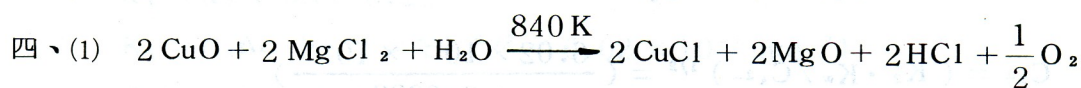
COOH



4. D(+) 葡萄糖



5. (1) 不起醛的一些特性反應，例如不與 NaHSO_3 反應。
 (2) 具旋光互變現象。
 (3) 五個羥基中有一個具較強的活性，例如與 CH_3OH 及 HCl 反應時，只有一個羥基能甲基化。



五、1. A : $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$, 1,3- 丁二烯

B : $\text{ClCH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2\text{Cl}$, 1,4- 二氯 - 2- 丁烯

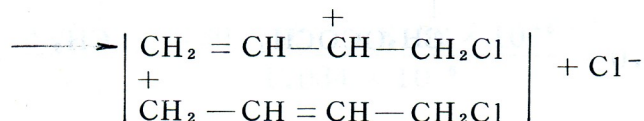
C : $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CHCl} - \text{CH}_2\text{Cl}$, 3,4- 二氯丁烯

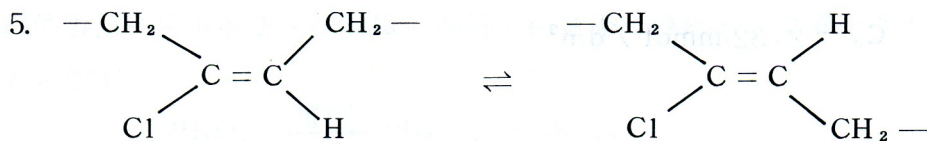
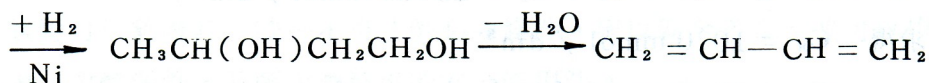
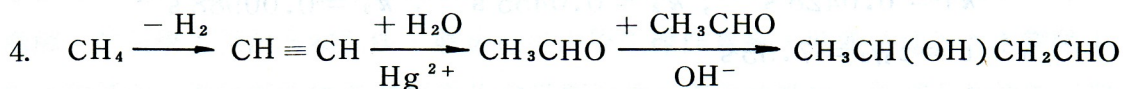
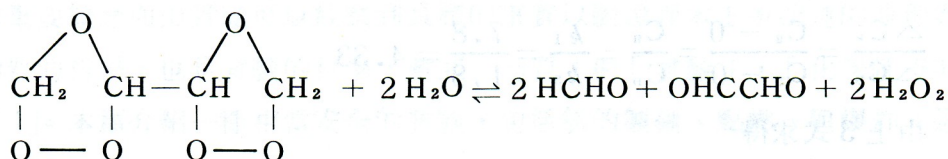
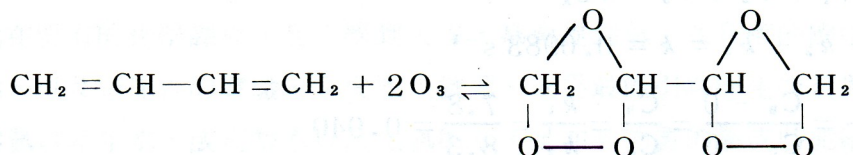
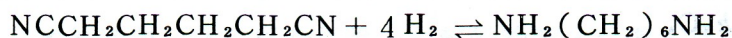
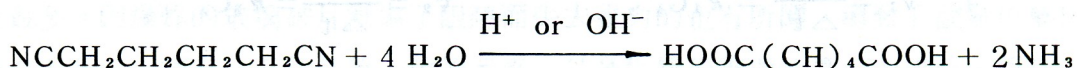
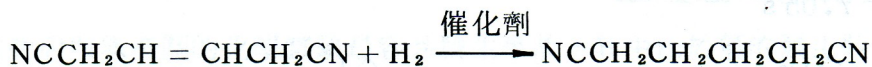
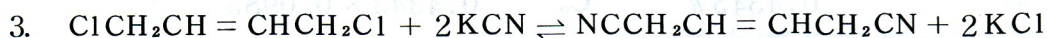
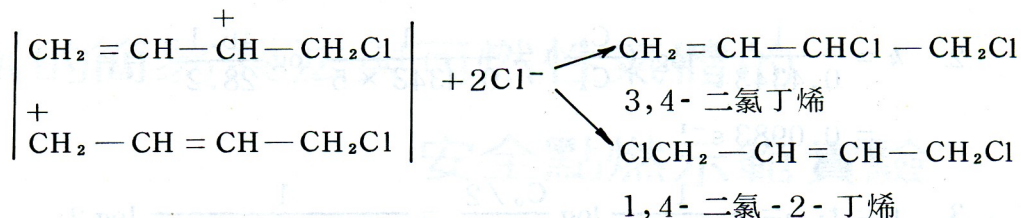
D : $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$, 1,4- 己二酸

E : $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$, 1,6- 己二胺

F : $\text{CH}_2 = \text{CCl} - \text{CH} = \text{CH}_2$, 2- 氯 - 1,3- 丁二烯

2. $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 + \text{Cl} - \text{Cl}$





六、1. $C_o = C_A + C_B + C_C + C_D$
 $= 28.2 + 7.8 + 8.3 + 1.8$
 $= 46.1 \text{ mmol} / \text{dm}^3$

$$2. \quad k = \frac{1}{0.4343 t} \log \left(\frac{C_0}{C_A} \right) = \frac{1}{0.4343 \times 5} \log \frac{46.1}{28.2} \\ = 0.0983 \text{ s}^{-1}$$

$$3. \quad t = t_{1/2} = \frac{1}{0.4343 k} \log \frac{C_0/2}{C_0} = \frac{1}{0.4343 \times 0.0983} \log 2 \\ = 7.05 \text{ s}$$

$$4. \quad v_1 = \frac{\Delta C_B}{\Delta t} = k_1 C_A, \quad v_2 = \frac{\Delta C_C}{\Delta t} = k_2 C_A$$

$$v_3 = \frac{\Delta C_D}{\Delta t} = k_3 C_A$$

$$v = v_1 + v_2 + v_3 = k C_A$$

$$k_1 + k_2 + k_3 = k = 0.0983 \text{ s}^{-1}$$

$$\frac{\Delta C_B}{\Delta C_C} = \frac{C_B - 0}{C_C - 0} = \frac{C_B}{C_C} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{7.8}{8.3} = 0.940$$

$$\frac{\Delta C_B}{\Delta C_D} = \frac{C_B - 0}{C_D - 0} = \frac{C_B}{C_D} = \frac{k_1}{k_3} = \frac{7.8}{1.8} = 4.33$$

由上 3 式求得

$$k_1 = 0.0428 \text{ s}^{-1}, \quad k_2 = 0.0455 \text{ s}^{-1}, \quad k_3 = 0.00988 \text{ s}^{-1}$$

$$5. \quad t = t_{1/2} = 7.05 \text{ s}$$

$$C_A = C_0 / 2 = C_B + C_C + C_D = 23.05 \text{ mmol / dm}^3$$

$$\text{求得 } C_B = 10.0 \text{ mmol / dm}^3$$

$$C_C = 10.7 \text{ mmol / dm}^3$$

$$C_D = 2.32 \text{ mmol / dm}^3$$