

國際化學奧林匹亞試題及其解答彙編(九)

魏明通

國立臺灣師範大學科學教育中心

第十二屆國際化學奧林匹亞試題解答

參考題解：(試題刊登於 129 期)

一、1. 設光的波長為 λ ， $\lambda = \frac{c}{\nu}$ 而 $\Delta H = N \cdot h \cdot \nu$

$$\therefore \lambda = \frac{c N h}{\Delta H} = \frac{3 \times 10^8 \times 6.02 \times 10^{23} \times 6.6 \times 10^{-34}}{2.436 \times 10^5}$$

$$= 4.91 \times 10^{-7} \text{ m}$$

2. 波長較短的光，能量較大，可引起解離。波長長的光，能量較小，不足解離氯分子。

$$3. E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.6 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{4.91 \times 10^{-7}}$$

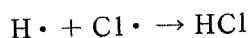
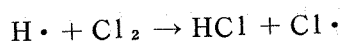
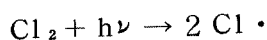
$$= 4.03 \times 10^{-19} \text{ Joule}$$

$$4. \text{ 量子產量 } (\phi) = \frac{\text{HCl 分子生成數}}{\text{吸收光子數}} = \frac{n_{\text{HCl}} \cdot N}{\frac{E}{\frac{hc}{\lambda}}}$$

$$= \frac{6.5 \times 10^{-2} \times 6.02 \times 10^{23}}{0.2 \times 2.5} \cdot \frac{6.6 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{2.536 \times 10^{-7}}$$

$$= 6.1 \times 10^4$$

5. 自由基的鏈反應，分 3 步驟：



二、1. $\Delta H_{1000}^\circ = 35,040 \text{ J}$

$$\Delta S_{1000}^\circ = 32.11 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G_{1000}^\circ = \Delta H - T \Delta S^\circ = 35,040 - 1000 \times 32.11 = 2,930 \text{ J}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

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

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{2930}{8.314 \times 1000} = -0.352418$$

$$\therefore K_p = 0.7030$$

3. 反應前後的莫耳數不變，故反應與濃度、壓力無關。 $K_x = K_p = K_c$ ，均按理想氣體計算體積分率與莫耳分率均為0.7030。

4. 開始時混合氣體的組成，按照題意

$$x_{\text{CO}}^\circ = 0.45, x_{\text{H}_2}^\circ = 0.35, x_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = 0.20, x_{\text{CO}_2}^\circ = 0.00$$

設達到平衡時所生成的二氧化碳莫耳分率為 x

$$\text{則 } \text{CO}_2 : x \qquad \text{CO} : x_{\text{CO}}^\circ - x$$

$$\text{H}_2\text{O} : x_{\text{H}_2\text{O}}^\circ - x \qquad \text{H}_2 : x_{\text{H}_2}^\circ + x$$

$$K_p = K_x = \frac{x_{\text{CO}} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{CO}_2} \cdot x_{\text{H}_2}} = \frac{(x_{\text{CO}}^\circ - x)(x_{\text{H}_2\text{O}}^\circ - x)}{x(x_{\text{H}_2}^\circ + x)} = 0.703$$

$$(x_{\text{CO}}^\circ - x)(x_{\text{H}_2\text{O}}^\circ - x) = K (x_{\text{H}_2}^\circ + x)x \qquad K = K_x$$

將數值代入得

$$x^2(1 - 0.703) - x(0.20 + 0.45 + 0.703 \times 0.35) + 0.45 \times 0.20 = 0$$

求得 $x = 0.104$ (另一解所得 $x > 1$ ，無意義刪除)

$$\therefore x_{\text{CO}} = 0.346$$

$$x_{\text{CO}_2} = 0.104$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = 0.096$$

$$x_{\text{H}_2} = 0.454$$

$$5. \Delta C_p^\circ = C_p^\circ_{\text{CO}} + C_p^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - C_p^\circ_{\text{CO}_2} - C_p^\circ_{\text{H}_2}$$

$$= -11.28 + 1.52 \times 10^{-3} T \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{1400}^\circ &= \Delta H_{1000}^\circ + \int_{1000}^{1400} \Delta C_p^\circ dT = \Delta H_{1000}^\circ + \int_{1000}^{1400} (C_1 + C_2 T) dT \\ &= \Delta H_{1000}^\circ + C_1 (1400 - 1000) + 0.5 C_2 (1.96 \times 10^6 - 1 \times 10^6) \\ &= 31257.6 \end{aligned}$$

$$\Delta H_{1400}^\circ = 31258 \text{ J}$$

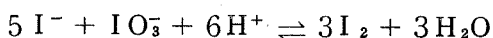
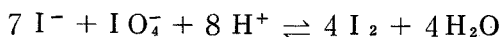
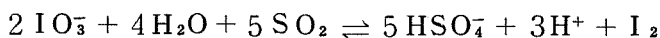
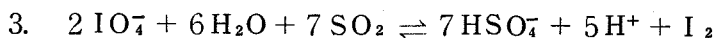
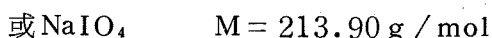
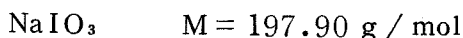
$$6. \text{ 根據凡何夫 (Van't Hoff) 等壓方程式}$$

$$\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

因吸熱反應 ΔH° 為正值，溫度升高時，平衡向生成 CO 和 H_2O 的方向移動。

三、1. 該晶體在煤氣燈火焰中，呈明亮的黃色焰色表示含有鈉。其陰離子與硝酸銀溶液生成黃色沈澱，此沈澱不溶於 NH_3 而可溶於 CN^- 或 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ，可知此沈澱為碘化銀，因此該晶體含鈉和碘元素。

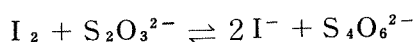
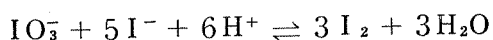
2. 根據 1 ~ 4 反應，可推理該晶體為碘與氧形成陰離子的鈉鹽。因其能氧化 SO_2 和 I^- ；與 SO_2 反應生成棕色的碘溶液，惟過量的亞硫酸使棕色溶液褪色為 I^- 。在酸性溶液中與碘化鉀反應， I^- 被氧化成 I_2 成深棕色，加入 H_2SO_3 或 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 均會褪色成 I^- 。因晶體溶液為中性，該晶體可能是：



4. 驗證實驗

所消耗的硫代硫酸鈉為 $0.1 \text{ M} \times 0.0374 \text{ L} = 3.74 \times 10^{-3} \text{ mol}$

設該化合物為 NaIO_3

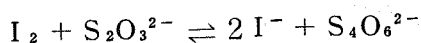
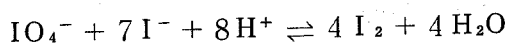


1 mol NaIO_3 相當於 6 mol $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

$$\frac{0.1 \text{ g}}{197.9 \text{ g/mol}} \times 6 = 0.000505 \text{ mol} \times 6 = 3.03 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$\neq 3.74 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 故此假設不成立

設該化合物為 NaIO_4



1 mol NaIO_4 相當於 8 mol $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

$$\frac{0.1 \text{ g}}{213.9 \text{ g/mol}} = 4.67 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

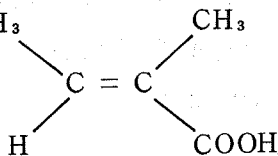
$$4.67 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 8 = 3.74 \times 10^{-3} \text{ mol } \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$$

故該化合物為 NaIO_4

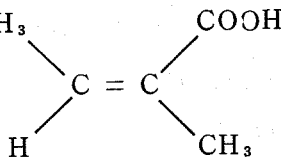
四、1. A的結構式： $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$

B的結構式： $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$

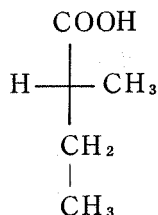
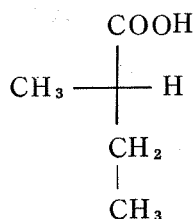
2. A' 的立體結構式：



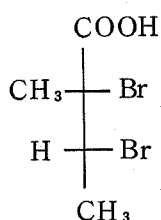
A'' 的立體結構式：



B 光學異構體的費雪 (Fischer) 投影式：

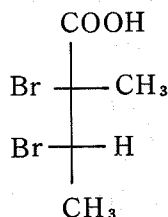


- 同時生成 C 的兩種立體異構體。如 5 的(1)~(4)所示。
- 在所給的條件下，烯類加溴，可得加成衍生物。在加成衍生物中有兩個不相等的不對稱碳原子，因此應有 4 個 (即 $2^2 = 4$) 立體異構物並各互為對映體。
- 從 cis A' 可得

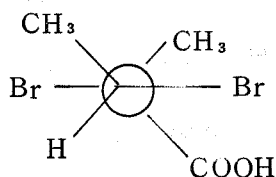
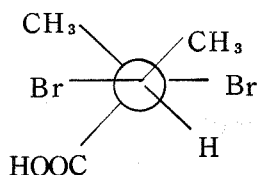


(1)

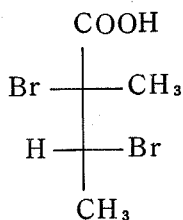
及



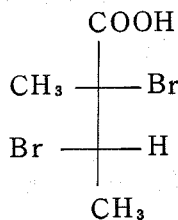
(2)



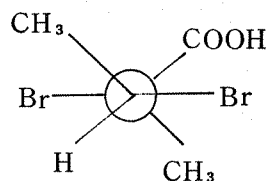
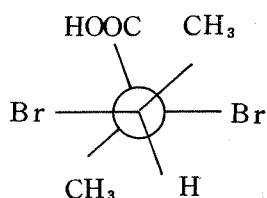
從 trans A'' 可得



(3)



(4)



(1)與(2)，(3)與(4)互為對映體

(1)與(3)、(4) }
(2)與(3)、(4) } 為非對映異構體

五、1. Si-Si 鍵為配位不飽和鍵，能夠與親核劑反應而使鍵斷裂。

2. 與一般含陰電性氫的化合物一樣，Si-H 鍵亦與水中的氫離子反應而生成氫氣。

3. $(\text{CH}_3)_x\text{Si}_2\text{H}_{6-x}$

求分子量： $2\text{Si} = 2 \times 28.086$

$(6-x)\text{H} = (6-x) \times 1.008$

$x\text{CH}_3 = 15.035 \times x$

$\therefore$ 分子量 $= 56.172 + 1.008(6-x) + 15.035x = 62.22 + 14.027x$

試樣的質量 $= 20\text{mg} = \frac{20}{62.22 + 14.027x} \text{ mmol}$

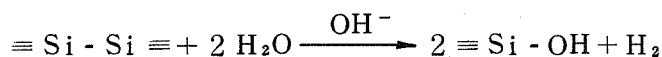
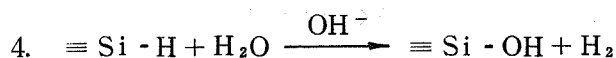
所放出的氫氣：

$n = \frac{PV}{RT} \text{ mmol H}_2$, $n = \frac{0.974 \times 27.8}{0.08314 \times 294} \text{ mmol}$

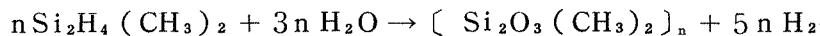
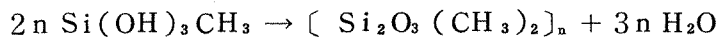
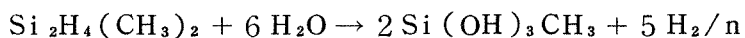
$(6-x+1) \times \frac{20}{62.22 + 14.027x} = \frac{0.974 \times 27.8}{0.08314 \times 294}$

求得 $x = 1.9999$

$\therefore$ 取代率 $x = 2$



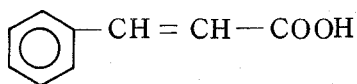
因此對於對稱異構體



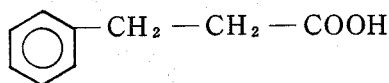
5. 兩種：



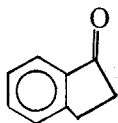
六、1. A的結構式爲：



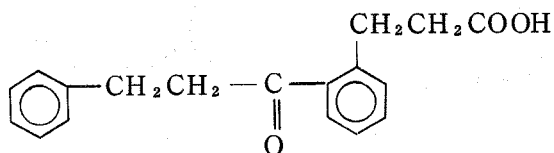
2. B的結構式爲：



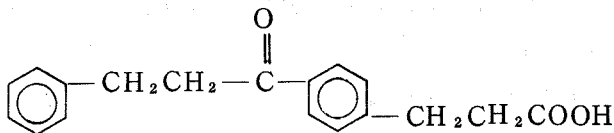
3. C的結構式爲：



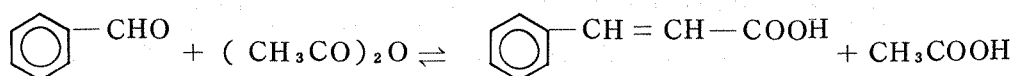
4. D_a的結構式：



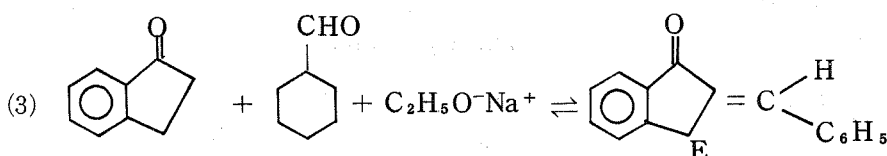
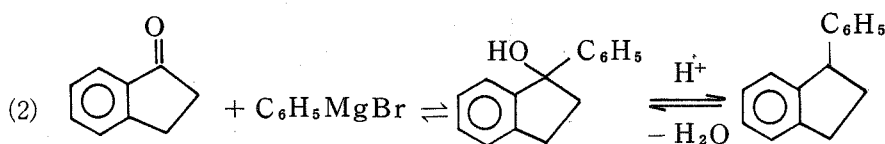
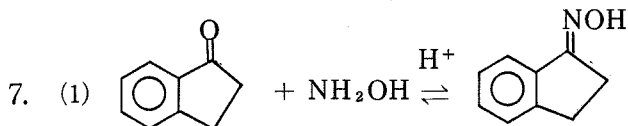
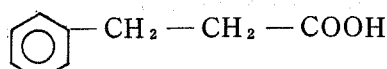
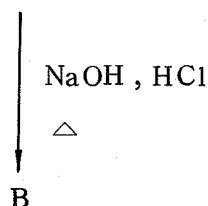
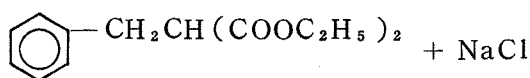
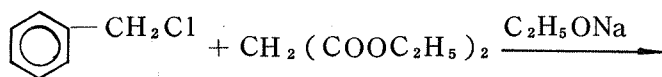
D_b的結構式爲：



5. 使用鉍反應：



6. 使用丙二酸的二酯與氯甲苯反應：



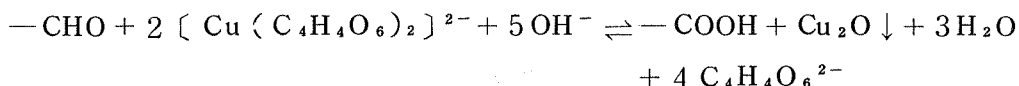
七、4 隻試管中所裝的天然物質各為純氯化鈉、D - 果糖、軟脂酸及香草醛。其中 D - 果糖為蔗糖水解所得成分之一，軟脂酸為動植物油脂所含成分之一，需要鑑定。

1. 果糖：熔點 $102 \sim 105^\circ\text{C}$ 。

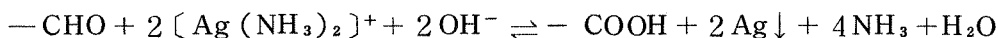
燃燒試驗：加熱後碳化並發出焦糖氣味。

溶解性試驗：果糖易溶於水，不溶於乙醚。

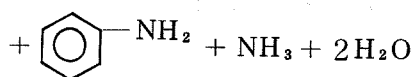
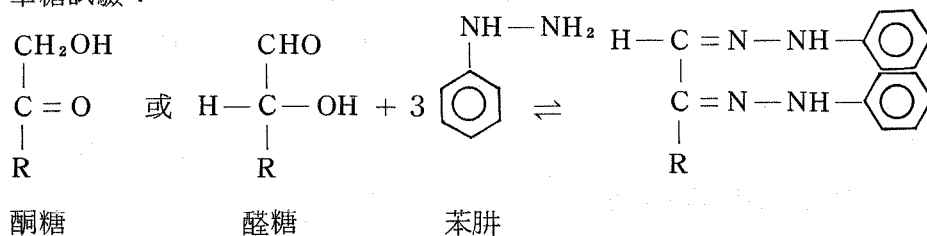
醛基試驗：斐林試液之反應



多倫試液之反應

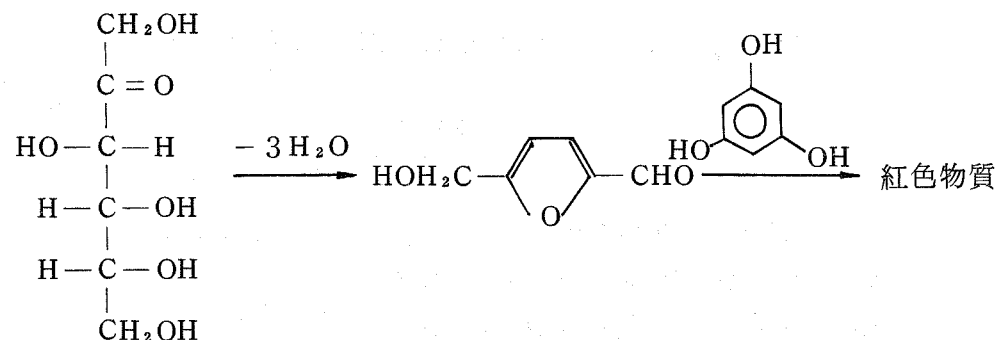


單糖試驗：

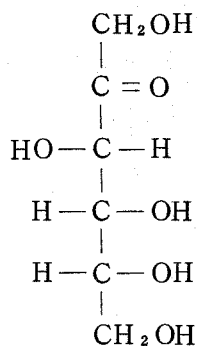


己酮糖試驗 (Seliwanoff 反應)

在酸性溶液中加熱，己酮糖轉變為 5 - 羥甲基糠醛，後者與間二酚起縮合反應，生成紅色物質。



由以上的實驗可驗證為 D - 果糖，為蔗糖結構成分之一，其費雪投影式為：



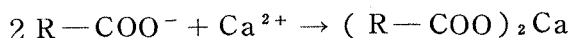
2. 軟脂酸

熔點 $60 \sim 63^{\circ}\text{C}$

燃燒試驗：燃燒時放出淡黃色火焰。

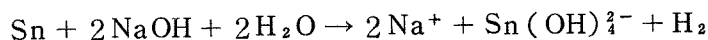
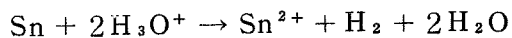
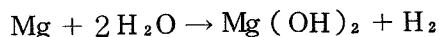
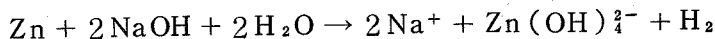
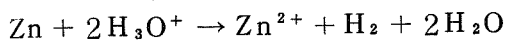
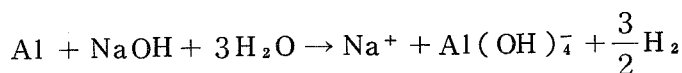
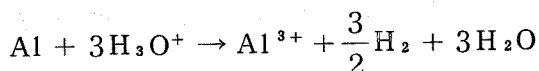
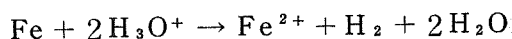
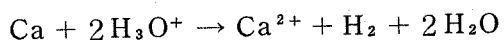
溶解性試驗：不溶於水，難溶於5%碳酸氫鈉溶液，易溶於2M氫氧化鈉溶液。

官能基試驗：鹼性溶液與 Ca^{2+} 反應，生成無色沈澱。



由可燃性、溶解性及鹼性溶液能夠生成鈣鹽沈澱，可證實為一種有機酸，由熔點測定可知為軟脂酸。

八、1. 依照各人實驗結果自填



3. Ca：在醋酸溶液中加草酸銨生成白色沈澱。

Fe：(1) 使用雙氧水氧化後，加入亞鐵氰化鉀溶液，生成藍色亞鐵氰化鐵沈澱。

(2) 加硫氰化銨生成 FeSCN^{2+} 紅色溶液。

(3) 加氫氧化鈉溶液，生成棕色沈澱。

(4) 加鐵氰化鉀溶液，生成藍色鐵氰化亞鐵沈澱。

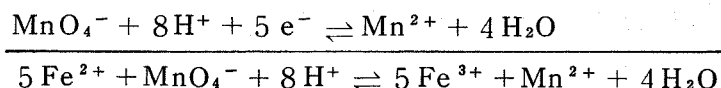
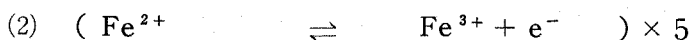
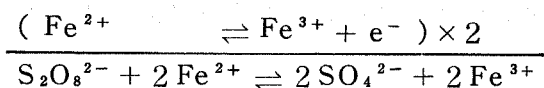
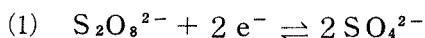
Al：在稀醋酸溶液中加桑色素（即 2,5,7,2',4-pentahydroxyl flavone），呈綠色螢光（光激試驗）。

Zn: 在醋酸溶液中通硫化氫，生成白色硫化鋅沈澱；或加雙硫腺的四氯化碳溶液，在有機層呈紅色。

Mg: 在鹼性溶液中加入醌茜素的乙醇溶液，可得淺藍色凝膠。

Sn: 在弱酸性溶液中通硫化氫，生成深棕色沈澱。燒杯中盛以 HCl 酸化的 Sn^{2+} 溶液，並將充滿冷水的玻璃瓶浸入上溶液中，以本生燈加熱燒杯時，瓶外壁呈藍色螢光（光激試驗）。

九、1. 反應方程式



2. 用 V_1 mL KMnO_4 求 Fe(II) 溶液的濃度

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{V_1 \times 0.02 \times 5}{25} \text{ M (KMnO}_4 \text{ 相當於 } 0.02 \text{ mol/L/25.00 mL Fe}^{2+} \text{)}$$

3. 以逆滴定所用 KMnO_4 (0.02 mol/L) 的體積 V_2 mL 求過二硫酸鉀的濃度。

$$\frac{(V_1 - V_2) \times 0.02 \times 5}{1000} \times \frac{270.33}{2} = \dots \text{mg K}_2\text{S}_2\text{O}_8$$

$$\frac{25 \times [\text{Fe}^{2+}] - V_2 \times 0.02 \times 5}{1000} \times \frac{270.33}{2} = \dots \text{mg K}_2\text{S}_2\text{O}_8$$

$$\frac{(V_1 - V_2) \times 0.02 \times 5}{1000} \times \frac{40}{2} = \dots \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 \text{ mol/L}$$

$$\frac{25 \times [\text{Fe}^{2+}] - V_2 \times 0.02 \times 5}{1000} \times \frac{40}{2} = \dots \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 \text{ mol/L}$$

(註……依實驗的 V_1 及 V_2 可解得該值)