

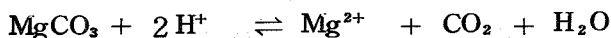
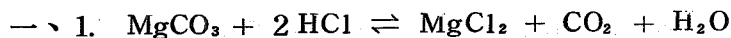
國際化學奧林匹亞試題 及其解答彙編 (七)

魏明通

國立臺灣師範大學科學教育中心

第十屆國際化學奧林匹亞試題解答

參考題解



2. 已知 $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 7.98\%$ ，Fe 都以 $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ 存在

$$\begin{aligned}\therefore \% \text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 &= \frac{2 \times \text{Fe}(\text{CrO}_2)_2}{\text{Fe}_2\text{O}_3} \times 7.98 \\ &= \frac{2 \times 223.87}{159.70} \times 7.98 = 22.37\end{aligned}$$

(1) $\text{Mg}(\text{CrO}_2)_2$ 所生成的 Cr_2O_3 等於總 Cr_2O_3 減去由 $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ 所生成 Cr_2O_3 之量：

$$\begin{aligned}\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 \text{ 所生成 } \text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ 之 } \% &= \frac{\text{Cr}_2\text{O}_3}{\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2} \times 22.37 \\ &= \frac{152.02}{223.87} \times 22.37 = 15.19\end{aligned}$$

$$\therefore \text{Mg}(\text{CrO}_2)_2 \text{ 所生成的 } \text{Cr}_2\text{O}_3 \% = 45.50 - 15.19 = 30.41$$

$$\begin{aligned}\text{由此可得：} \% \text{Mg}(\text{CrO}_2)_2 &= \frac{\text{Mg}(\text{CrO}_2)_2}{\text{Cr}_2\text{O}_3} \times 30.41 \\ &= \frac{192.34}{152.02} \times 30.41 = 38.47\end{aligned}$$

同樣 從總MgO量減去由 $\text{Mg}(\text{CrO}_2)_2$ 所生成MgO之量等於 MgCO_3 所生成MgO的量，可得

$$\% \text{MgO} = \frac{\text{MgO}}{\text{Mg}(\text{CrO}_2)_2} \times 38.47 = 8.06$$

$$\% \text{MgCO}_3 = \frac{\text{MgCO}_3}{\text{MgO}} \times 8.06 = 16.86$$

$$\begin{aligned} \therefore \text{CaSiO}_3 \text{ 含量} \% &= 100 \% - 22.37 \% - 38.47 \% - 16.86 \% \\ &= 22.30 \% \end{aligned}$$

(2) 1 kg 鉻礦石中含

$$\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 = 22.37 \% \times 1000 \text{ g} = 223.7 \text{ g} \div 223.7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1 \text{ mol}$$

$$\text{Mg}(\text{CrO}_2)_2 = 38.47 \% \times 1000 \text{ g} = 384.7 \text{ g} \div 192.34 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 2 \text{ mol}$$

$$\text{MgCO}_3 = 16.86 \% \times 1000 \text{ g} = 168.6 \text{ g} \div 84.3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 2 \text{ mol}$$

$$\text{CaSiO}_3 = 22.30 \% \times 1000 \text{ g} = 223.0 \text{ g} \div 111.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 2 \text{ mol}$$

3. 濃鹽酸能夠與礦石中的 MgCO_3 (168.6 g) 及 CaO (由 223 g CaSiO_3 生成

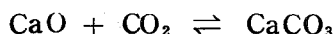
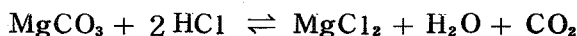
的，即 $223 \times \frac{\text{CaO}}{\text{CaSiO}_3} = 107.65 \text{ g}$) 反應，故所剩固體殘渣有

$$1000 \text{ g} - 168.6 \text{ g} - 107.65 \text{ g} = 723.75 \text{ g}。$$

已知 1 kg 礦石中含 Cr_2O_3 為 45.6 % 即 456 g，故固體殘渣中的 Cr_2O_3 含量百分數為：

$$\% \text{Cr}_2\text{O}_3 = \frac{456}{723.75} \times 100 = 63.0$$

4. 玻璃管所增加的質量為 MgCO_3 與 HCl 反應所生成的 CO_2 被氧化鈣吸收而起



$$168.6 \text{ g} \times \frac{\text{CO}_2}{\text{MgCO}_3} = 87.98 \text{ g } \text{CO}_2$$

原來玻璃管及氧化鈣總質量為 412.02 g

反應完畢後總質量為 $412.02 \text{ g} + 87.98 \text{ g} = 500.00 \text{ g}$

二、1. 所生成的無水產物是 Fe_2O_3

$$m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0.01432 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$$

$$= 1.432 \text{ g} / 10 \text{ dm}^3 \text{ H}_2\text{O}$$

$$n_{\text{FeO}} = \frac{1.432 \text{ g}}{159.7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.009 \text{ mol}$$

惟 Fe_2O_3 1 mol 相當於 FeO 2 mol

$$m_{\text{FeO}} = 2 \times 0.009 \text{ mol} \times 71.85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 1.293 \text{ g}$$

1° 硬度相當於 $10 \text{ mg CaO} / \text{dm}^3 \text{ H}_2\text{O}$

$$\text{相當於 } 10 \text{ mg} \times \frac{\text{FeO}}{\text{CaO}} = 12.81 \text{ mg FeO} / \text{dm}^3 \text{ H}_2\text{O}$$

$$= 0.01281 \text{ g} / \text{dm}^3 \text{ H}_2\text{O}$$

10 dm³ 水樣中含 FeO 1.293 g

故其硬度為 $1.293 \text{ g} / 0.1281 \text{ g} \div 10^\circ$

∴ 水的總硬度為 20° ，其中來自 FeO 為 10°

∴ 由 CaO 引起之硬度為 $20^\circ - 10^\circ = 10^\circ$ ， CaO 含量為 1.000 g

$$\text{莫耳比 } n_{\text{FeO}} : n_{\text{CaO}} = \frac{m_{\text{FeO}}}{\text{FeO}} : \frac{m_{\text{CaO}}}{\text{CaO}} = \frac{1.289}{71.85} : \frac{1.000}{56.08} = 1 : 1$$

2. 水試樣 10 dm³ 中含 1.293 g 的 FeO ，其中一半 (0.6445 g) 的 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} 並以 FePO_4 沈澱，另一半的 Fe^{2+} 以 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 沈澱。



$$215.55 \text{ g FeO} \sim 357.55 \text{ g}$$

∴ 0.6445 g FeO 相當於 1.0699 g $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 沈澱

同樣 $1 \text{ mol FeO} \sim 1 \text{ mol FePO}_4$

$$71.85 \text{ g FeO} \sim 150.85 \text{ g FePO}_4$$

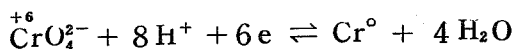
∴ 0.6445 g FeO 相當於 1.3542 g FePO_4 沈澱

$$\text{沈澱總質量} = 1.0699 \text{ g} + 1.3542 \text{ g} = 2.4241 \text{ g}$$

三、1. 整電解過程通過的總電量為：

$$Q = \frac{1500 \times 3600 \times 10}{96500} = 559.6 \text{ F}$$

在陰極所發生的反應為



$$\text{沈積的鉻為: } \frac{679 \text{ g}}{51.996 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 13.06 \text{ mol}$$

沈積 13.06 mol 鉻所需電量為 $13.06 \times 6 = 78.36 \text{ F}$

$$\therefore \text{電流效率} = \frac{78.36 \text{ F}}{559.6 \text{ F}} \times 100 = 14.0 \%$$

2. 最簡單的假定：在陰極 Cr^{3+} 沈積外圍時發生放出氫，在陽極只放出氧的反應。

$$n_{\text{O}_2} = \frac{559.6}{4} = 139.9 \text{ mol}$$

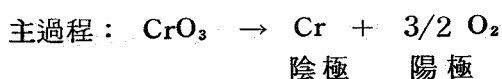
$$n_{\text{H}_2} = \frac{559.6 (1 - 0.14)}{2} = 240.63 \text{ mol}$$

$$\frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{O}_2}} = \frac{V_{\text{H}_2}}{V_{\text{O}_2}} = \frac{240.63 \text{ mol}}{139.9 \text{ mol}} = 1.720$$

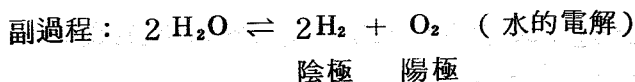
此數值與問題所給予 $\frac{V_c}{V_a} = 1.603$ 不符，在假設的反應外，在電極上尚發生

其他過程。

從放出氣體體積比計算電流效率：



$$p_1 = 14.0 \%$$



$$p_2 = ?$$

$$\text{陰極所放出氫的莫耳數為 } n_{\text{H}_2} = \frac{Q \times p_2}{2}$$

$$\text{陽極所放出氧的莫耳數為 } n_{\text{O}_2} = \frac{Q \times (p_1 + p_2)}{4}$$

將問題所給予數值代入：

$$\frac{V_{H_2}}{V_{O_2}} = \frac{n_{H_2}}{n_{O_2}} = \frac{\frac{Q \times p_1}{2}}{\frac{Q \times (p_1 + p_2)}{4}} = 1.603$$

$$\therefore p_1 = 14.0 \% \text{ 求得 } p_2 = 56.5 \% , \text{ 即 } 0.565$$

所放出的氫和氧各為：

$$n_{H_2} = \frac{559.6 \times 0.565}{2} = 158.1 \text{ mol}$$

$$V_{H_2} = 22.4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \times 158.1 \text{ mol} = 3543 \text{ dm}^3$$

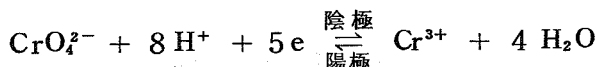
$$n_{O_2} = \frac{559.5 (0.140 + 0.565)}{4} = 98.6 \text{ mol}$$

$$V_{O_2} = 22.4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \times 98.6 \text{ mol} = 2210 \text{ dm}^3$$

陰極放出氫的電流效率為 56.5 %

陽極放出氧的電流效率為 14.0 + 56.5 = 70.5 %

有 100 - 70.5 = 29.5 % 的電量被消耗而無外觀上的變化。可推理在電解過程中 CrO_4^{2-} 不完全被還原而電流效率降低



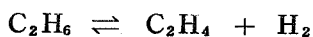
四、1.

T/K	P/KPa (測量值)	P'/KPa (計算值)
300	101.325	101.325
500	169.820	168.706
800	276.111	269.930
1000	500.748	337.412

註：依 $\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$ 計算，在 500，800，1000 K 時的壓力分別為 168.875，

270.200，337.750 KPa。

2. 在高溫時 P 大於 P'，顯然是因乙烷起熱分解而在系中分子的總莫耳數增加之故。
3. 乙烷經熱分解，生成乙烯和氫：



4. 一種氣體發生熱分解生成兩種氣體物質的克來匹隆 (Clapeyron) 方程式爲：

$$PV = n(1 + \alpha)RT \quad \alpha \text{ 爲分解率}$$

對於一莫耳乙烷，分解爲 α 莫耳乙烯和 α 莫耳氫，並剩下 $(1 - \alpha)$ 莫耳乙烷。

對於 n 莫耳乙烷，分解爲 $n\alpha$ 莫耳的乙烯和 $n\alpha$ 莫耳氫，並剩下 $n(1 - \alpha)$ 莫耳乙烷。

∴ 氣體混合物總莫耳數爲

$$n(1 - \alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1 + \alpha)$$

$$P'V = nRT, \quad P' = \frac{n}{V}RT$$

$$PV = n(1 + \alpha)RT, \quad P = \frac{n(1 + \alpha)}{V}RT$$

$$\therefore \frac{P'}{P} = \frac{n}{n(1 + \alpha)} \quad \therefore \alpha = \frac{P - P'}{P'}$$

$$\alpha_{800} = \frac{276.111 - 269.930}{269.930} = 0.023$$

$$\alpha_{1000} = \frac{500.748 - 337.412}{337.412} = 0.484$$

$$\text{氣相反應的平衡常數 } K_p = \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{C}_2\text{H}_6}}$$

$$P_{\text{C}_2\text{H}_4} = P_{\text{H}_2} = P'(1 - \alpha) = P' \alpha \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_6}$$

$$\therefore K_p = \frac{\alpha^2 \cdot P'}{1 - \alpha}$$

$T = 800 \text{ K}$ 時

$$K_p = \frac{(0.023)^2 \cdot 269.930}{0.977} = 0.146 \text{ KPa}$$

$T = 1000 \text{ K}$ 時

$$K_p = \frac{(0.484)^2 \cdot 337.412}{0.516} = 153.18 \text{ KPa}$$

$$5. \quad \overline{\Delta H} = \frac{\ln \frac{K_1}{K_2} \cdot R}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = 231.36 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

6. 此反應為吸熱及氣體分子總數增加的反應，根據勒沙特列原理，溫度升高，平衡向右移動；壓力增大時，平衡向左移動。

五、1. 從燃燒生成物的組成，可求得X的實驗式。

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0.9 \text{ g}}{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.05 \text{ mol}$$

$$\text{可知 } n_{\text{H}} = 2 \times 0.05 \text{ mol} = 0.1 \text{ mol} = 0.1 \text{ g}$$

$$\% \text{H} = \frac{0.1 \text{ g}}{1.06 \text{ g}} \times 100 = 9.4$$

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{3.52 \text{ g}}{44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.08 \text{ mol}, \therefore n_{\text{C}} = 0.08 \text{ mol} = 0.96 \text{ g}$$

$$\% \text{C} = \frac{0.96 \text{ g}}{1.06 \text{ g}} \times 100 = 90.6$$

$$\text{設 X 爲 } \text{C}_m\text{H}_n, \quad m:n = \frac{90.6}{12} : \frac{9.4}{1} = 4:5$$

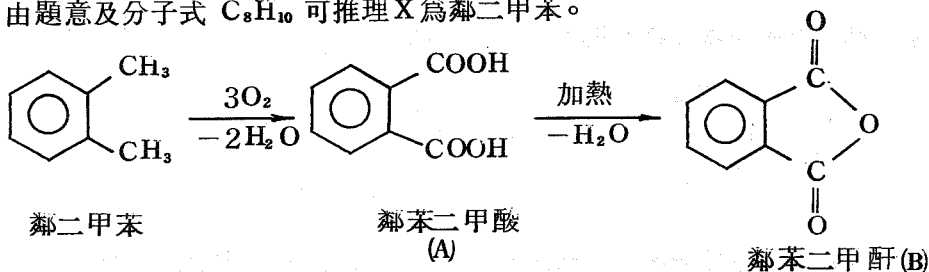
$$\therefore \text{實驗式爲 } \text{C}_4\text{H}_5, \quad \text{分子式爲 } (\text{C}_4\text{H}_5)_n$$

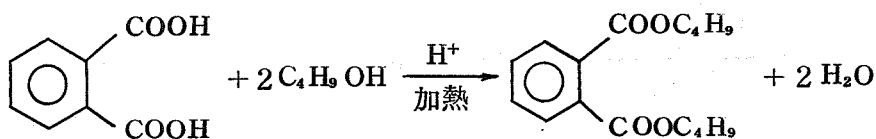
$$\text{分子量} = M_{\text{N}_2} \frac{\rho_{\text{X}}}{\rho_{\text{N}_2}} = 28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \frac{3.79}{1} = 106 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(\text{C}_4\text{H}_5)_n = 106 \quad n = 2$$

分子式爲： C_8H_{10}

2. 由題意及分子式 C_8H_{10} 可推理X為鄰二甲苯。

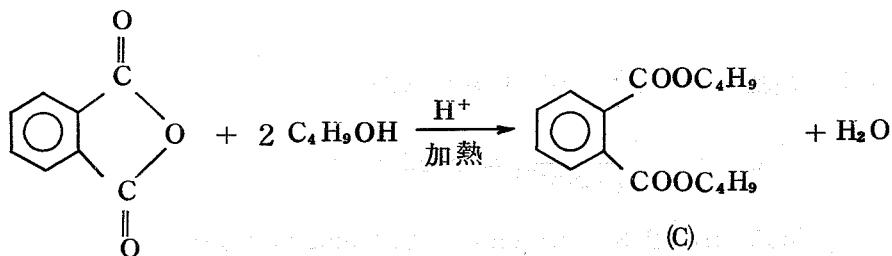




1-丁醇

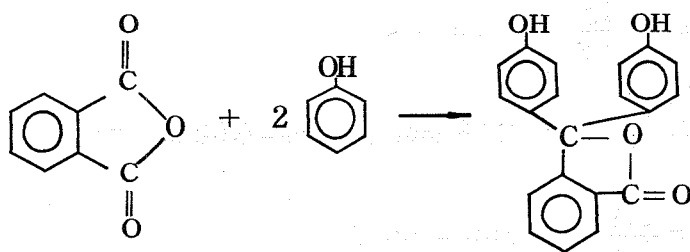
鄰苯二甲酸二丁酯

(C)



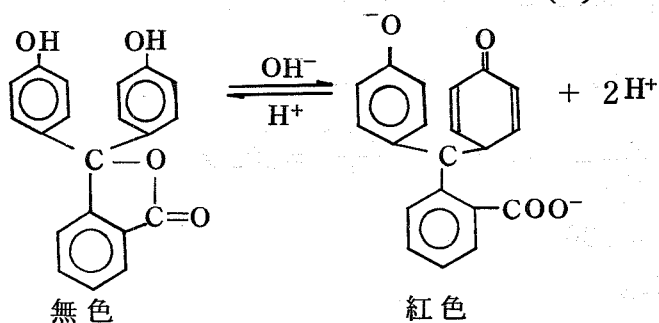
(C)

3.



酚酞

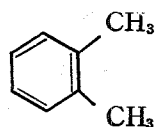
(Y)



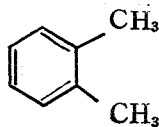
無色

紅色

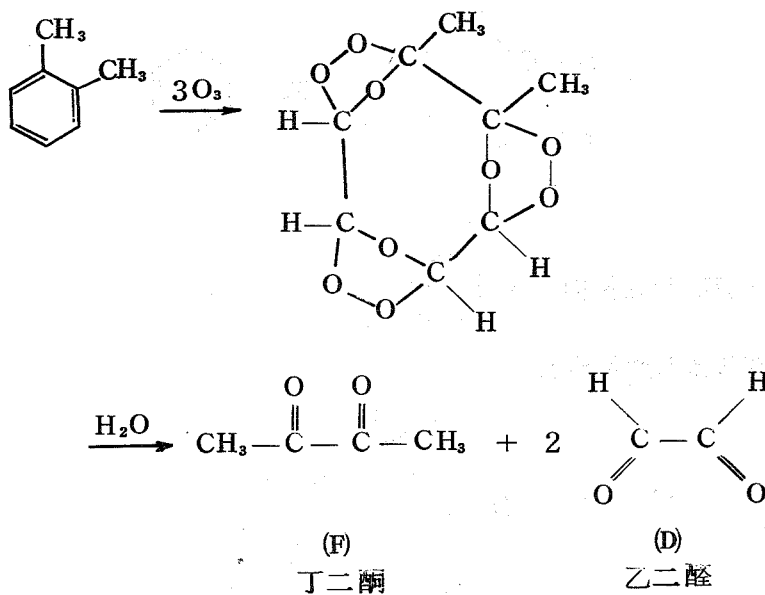
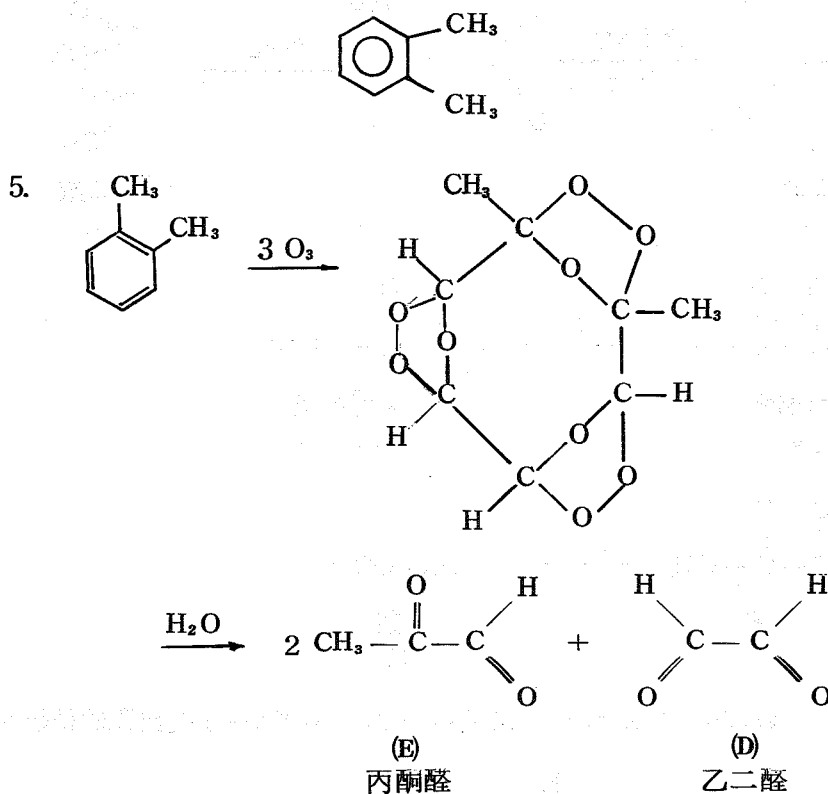
4. 鄰二甲苯的克古列 (KeKule) 結構為：



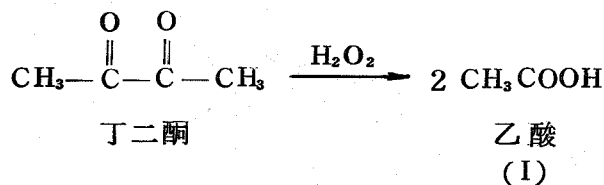
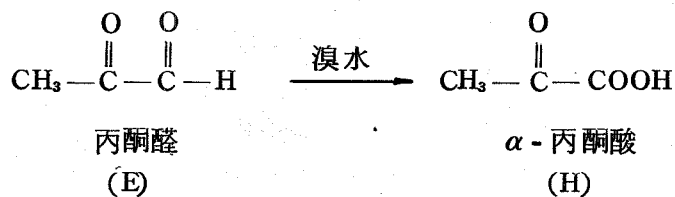
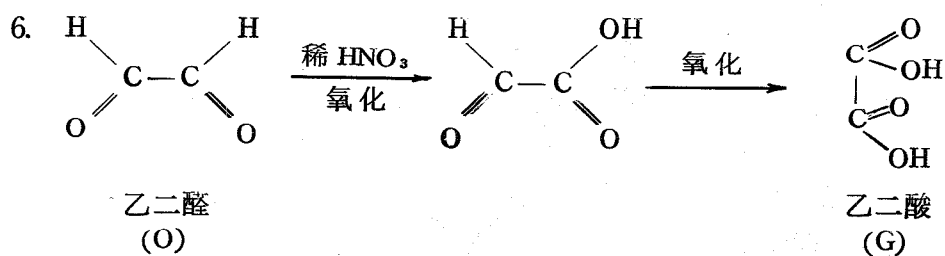
或



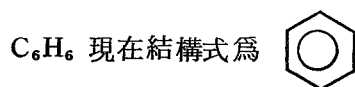
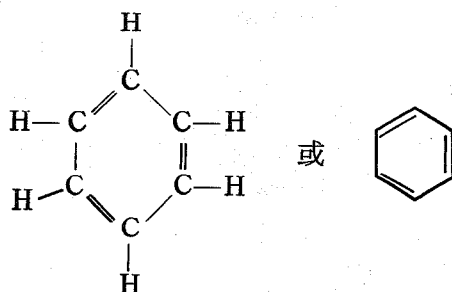
惟新近理論認為苯環上的六碳間的鍵結是相同的，故其結構為：



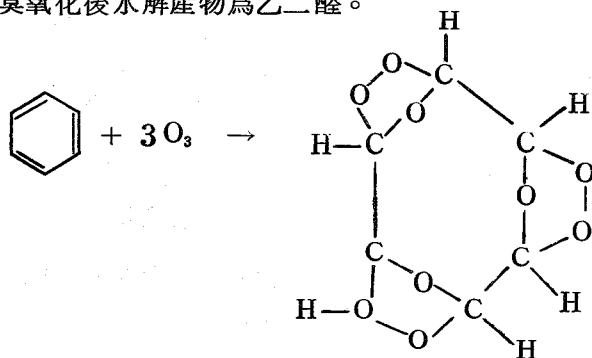
D : E : F = 3 : 2 : 1 的結果證明苯環中任何 C—C 鍵結是相同的 (水解前兩臭氧化物的比是 1 : 1)。

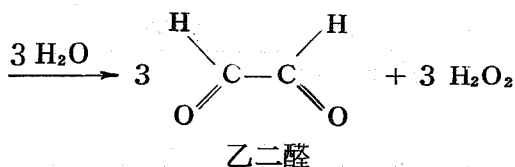


7. 存在煤渣中基本有機物為苯，1865 年克古列 (KeKule) 提出苯的結構式為：



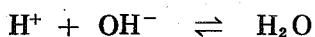
苯臭氧化後水解產物為乙二醛。



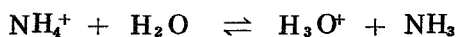
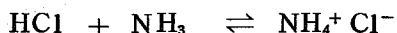


六、實驗題

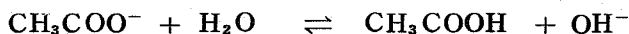
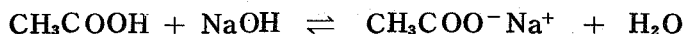
1. 強鹼滴定強酸，酚酞或甲基橙均可作指示劑。酚酞變色範圍為 pH 8.3 ~ 10 而甲基橙變色範圍為 3.1 ~ 4.4 均於強鹼強酸滴定時當量點 pH 值變化範圍內。



HCl—NH₃ 系 需用甲基橙為指示劑，在當量點生成的 NH₄⁺ 水解使溶液呈酸性。



CH₃COOH—NaOH 系需用酚酞為指示劑，在當量點生成的 CH₃COO⁻ 水解使溶液呈鹼性。



2. 不考慮玻璃燒杯及溫度計熱容量時，可依下式計算中和熱：

$$\Delta H_{\text{中和}} = (m_1 + m_2) \times C \times (T_2 - T_1)$$

m_1 為酸的質量

m_2 為鹼的質量

C 為溶液的比熱

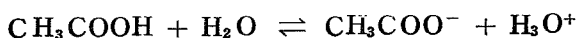
T_1 中和前溶液的溫度

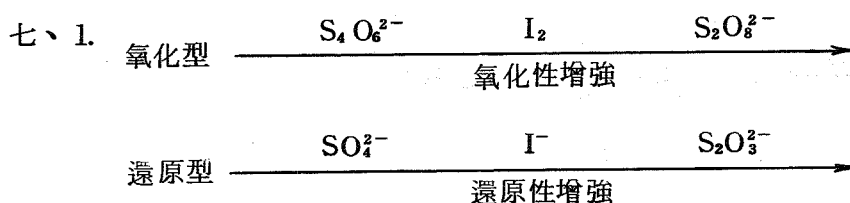
T_2 中和後溶液的溫度

如果混合前兩溶液的溫度不等時， T_1 取其平均值。

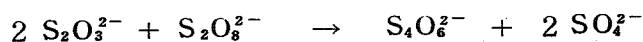
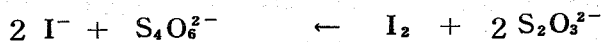
最後應計算生成 1 莫耳水的中和熱數值。

3. 弱酸與強鹼，或弱鹼與強酸反應的中和熱，較強酸與強鹼反應的中和熱為低的原因是，由於一部分熱量消耗於弱電解質的游離之故。





2. 化學反應之方向：



3. 無論是肯定或否定的回答都可判為正確。

4. 實驗1~3的結果是：

1 — 反應a極快

2 — 反應b快

3 — 反應c極慢，其過程難於觀察。

結論：兩個氧化還原對的標準電極電位差的大小，不能用以推測反應速率之快慢。

5. 溶液的總體積應取 65 cm^3 。

加 0.2 mol 硝酸鉀溶液是為了保持溶液有一定的離子強度。反應速度與 $[\text{I}^-]^2$ 的相關曲線為一條通過座標原點的直線。

6. 在 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 與 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 混合溶液中， $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的效應與上一實驗中 KNO_3 的效應相同。反應速度與 $[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]$ 的相關曲線為一條通過座標原點的直線。

7. 反應速度為：

$$v = k [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] [\text{I}^-]^2$$

(a) $[\text{I}^-]$ 一定時，

$$v = k [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$$

$$k = \frac{k'}{[\text{I}^-]^2}, \quad k' \text{ 為直線的斜率}$$

(b) $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ 一定時

$$v = k'' [\text{I}^-]^2$$

$$k'' = k [S_2O_8^{2-}]$$

$$k = \frac{k''}{[S_2O_8^{2-}]}, \quad k'' \text{ 爲直線的斜率}$$

由 a 與 b 所得的速度常數 k，理論上應相等。若實測值稍有差異，可取其平均值。

第十一屆國際化學奧林匹亞試題

西曆1979年於蘇俄 列寧格勒市舉行

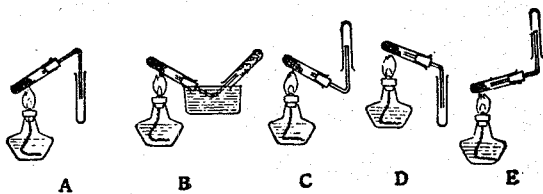
試 題

一、選擇題 (共 20 題)

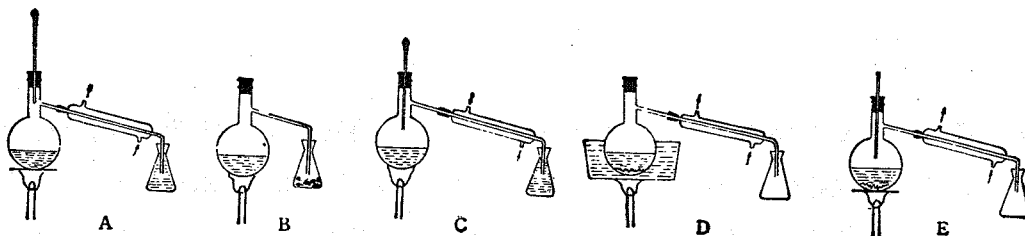
選擇你認為正確的答案，將各選目前面字母用圓圈圈起來。

1. 乙烯與過錳酸鉀水溶液反應，那一元素被氧化？
(A) 碳 (B) 氫 (C) 鉀 (D) 錳 (E) 氧。
2. 18 克碳酸氫鉀與 65 克 10 % 硫酸反應時，放出約多少升的二氧化碳？
(A) 1 (B) 2 (C) 3 (D) 4 (E) 5。
3. 下面那一碳氫化合物氣體一升完全燃燒時放出的熱量最大？
(A) 丙烷 (B) 甲烷 (C) 乙炔 (D) 乙烯 (E) 所有氣體燃燒產生的熱量相等。
4. 分子式為 C_3H_5Br 的化合物，有多少異構體？
(A) 1 (B) 2 (C) 3 (D) 4 (E) 5。
5. 下面那一碳氫化合物是最好的氣缸燃料？
(A) 環辛烷 (B) 2, 2-二甲基乙烷 (C) 正辛烷 (D) 3-2 基己烷 (E) 2, 2, 4-三甲基戊烷。
6. 下列那一物質可與原子序 33 的元素之高價氧化物水溶液發生反應？
(A) CO_2 (B) K_2SO_4 (C) HCl (D) $NaOH$ (E) 鎂。
7. 為完全中和 3.57 mol 的硝酸，使用 1 kg 氫氧化鉀溶液，試問後者的濃度至少要多大？(以質量百分濃度表示)。
(A) 5 % (B) 10 % (C) 15 % (D) 20 % (E) 25 %。
8. 符合化學式 C_3H_9N 的化合物，有多少種存在？

- (A) 1 (B) 2 (C) 3 (D) 4 (E) 5。
9. 下列那一化合物中含氮的質量百分率最高？
(A)硝酸鉀 (B)硝酸銀 (C)硝酸鋁 (D)硝酸鋰 (E)硝酸鈉。
10. 2-戊烯酸與鹽酸反應時，氯將添加於第幾號的碳原子上面？
(A) 1 (B) 2 (C) 3 (D) 4 (E) 5。
11. 已知水合硝酸鈣的結晶水佔其質量的 30.5%，試問每莫耳水合硝酸鈣晶體中含幾莫耳結晶水？
(A) 1 (B) 2 (C) 3 (D) 4 (E) 5。
12. 下列那一有機酸的酸性最強？
(A)苯甲酸 (B) 2-氯苯甲酸 (C) 4-甲基苯甲酸 (D) 2-胺基苯甲酸
(E) 4-溴苯甲酸。
13. 濃度相同時，下面那一酸的游離度最大？
(A) HClO (B) HClO_2 (C) HClO_3 (D) HClO_4 (E) 所有酸均相同。
14. 下面那一種鹽不發生水解？
(A)溴化鉀 (B)硫酸鋁 (C)碳酸鈉 (D)硝酸鐵 (E)硫酸鋇。
15. 完全燃燒一升氫時，需要空氣約多少升？
(A) 1 (B) 2 (C) 3 (D) 4 (E) 5。
16. 碳酸氫鈉熱分解時，那一元素被氧化？
(A)鈉 (B)氫 (C)氧 (D)碳 (E)無。
17. 改變下列那一變因，對碳酸鈣熱分解的化學平衡不會發生影響？
(A)升高溫度 (B)降低壓力 (C)加催化劑 (D)改變二氧化碳濃度 (E)增加開始物質的量。
18. 電解氯化鋁水溶液時，在 Pt 陽極上生成下列那一物質？
(A)鋁 (B)氧 (C)氫 (D)氫氧化鋁 (E)氯。
19. 想用下圖裝置在實驗室製備氨。加熱的試管內裝氯化銨與氫氧化鈣混合物。那一裝置是正確的？



20. 以溴化鉀、濃硫酸和乙醇為原料合成溴甲烷，下面那一裝置最合適？



二、某合金含鎘、錫、鉍和鉛。此合金試樣 1.2860 g 用濃硝酸處理。金屬 A 的化合物以沈澱方式分離後，灼燒沈澱至恒重後，稱得質量為 0.3265 g。

在分離沈澱後的溶液中加入過量的氨水，金屬 B 的化合物仍然留在溶液中，而所有其他金屬均以難溶物方式沈澱。先把沈澱與溶液定量分離後，在分離後的溶液中通入硫化氫至飽和，將所得含金屬 B 的沈澱過濾，經洗滌，乾燥、稱量，得 0.6613 g。

使用過量氫氧化鈉溶液處理含金屬 C 和 D 的沈澱。將所得沈澱和溶液定量分離。使用硝酸將鹼性溶液的 pH 值調整至 5~6，並在此澄清溶液中加入過量鉻酸鉀溶液。分離出一種黃色沈澱，經洗滌後將沈澱定量移到一燒杯中，再加入稀硫酸和碘化鉀晶體。使用硫代硫酸鈉溶液滴定所生成的碘，以澱粉為指示劑，用去 0.1521N 的硫代硫酸鈉標準溶液 18.46 mL。

以難溶物沈澱的最後一種金屬被轉化為更難溶的磷酸鹽並稱得其質量為 0.7675 g。

問題：

寫出用於分析合金的所有反應的化學方程式。寫出 A、B、C、D 四種金屬名稱並計算各金屬在合金中的質量百分率。

三、下面各項中的物質互相作用，發生了什麼反應？

1. 硫酸銨鋁與氫氧化鈉水溶液。
2. 鉻酸鉀、氯化亞鐵與硫酸。
3. 純鹼與硫酸氫鈉。
4. 4-溴乙苯與氯氣。
5. 正丙醇、酚及濃硫酸。

寫出所有在水溶液中發生反應的離子方程式。其他反應則寫分子方程式並標明其反應的類型。對那些有可能生成不同產物的反應，請註明反應條件有什麼不同。

四、化合物“X”含氮和氫。強熱 3.2 g “X”使它發生分解，不生成固體殘渣。將生成的氣體混和物先用硫酸吸收，氣體的體積減少到原體積的 $\frac{2.8}{10}$ 。未被吸收的氣體是氮和氫的混合物，在通常條件及標準狀態時佔 1.4 L 的體積，密度為 0.786 g/L。試確定化合物“X”的化學式。

五、苯的衍生物 X 的分子式為 C_9H_{12} 。它在光的作用下溴化生成兩種一溴衍生物，兩者的產率幾乎相等。若在黑暗中鐵存在條件下溴化，也生成兩種一溴衍生物，這反應可接着生成四個二溴衍生物。

試寫出化合物 X 的結構式及其溴化後生成物的結構式，並圖示發生的反應。

六、未知金屬 13 g 經過量稀硝酸處理。在所得的溶液中加入過量的熱鹼溶液時，放出一種氣體，其體積在標準狀況時為 1.12 L。試問溶於硝酸的是什麼金屬？

七、〔實驗題〕

十隻編號的 20 mL 試管分別裝有 0.1M 的下列物質的溶液：氯化鋇、硫酸鈉、氯化鉀、硝酸鎂、磷酸鈉、氫氧化鋇、硝酸鉛、氫氧化鉀、硫酸鉛、硫酸鈉。只用這些溶液做試劑，確定上列物質的試管的編號。

製訂一個分析檢出這些物質的計畫，並寫出發生的化學反應方程式。不要忘記每種溶液至少要保留約 2 mL 在原試管中供監考人員檢查。若原溶液不夠用，可向監考人員提出補充使用，惟將被扣分。

八、〔實驗題〕

使用下列溶液、指示劑及儀器，測定某溶液中所含過錳酸鉀的質量。

溶液：鹽 酸 （已知濃度）

氫氧化鉀 （未知濃度）

草 酸 （未知濃度）

硫 酸 (2 N)

指示劑： 甲基橙、石蕊、酚酞

儀 器： 滴定管，10 (15 或 20) mL 移液管

250 mL 量瓶，100 ~ 150 mL 錐形瓶

第十二屆國際化學奧林匹亞試題

西曆1980年於奧地利 林茨舉行

試 題

一、氯分子的解離是吸熱過程， $\Delta H = 243.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。光也可以引起氯的解離。

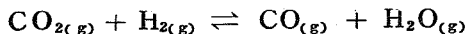
問題：

1. 預測可引起氯解離之光的波長。
2. 波長比計算的臨界值長或短的光也能夠引起氯的解離嗎？
3. 臨界波長的光之能量有多大？

當能引起氯解離的光，照射氯與氫的混合物時，將生成氯化氫。設混合氣體受到汞紫外燈 ($\lambda = 253.6 \text{ nm}$) 照射，燈的輸入功率為10瓦，其中2%的能量被裝在10 L 容器的混合氣體吸收。在受照射2.5秒間生成65 mmol 的氯化氫氣體。

4. 量子產量有多大？(量子產量 = 每吸收一個光子所得產物分子數)。
5. 定性解釋如何獲得上題的數值，並描述反應過程。

二、水煤氣平衡問題：均勻相氣相反應



稱為水煤氣反應。

1. 使用 1000 K 時的反應焓 $\Delta H_{1000} = 35040 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和反應熵 $\Delta S_{1000} = 32.11 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 計算反應的吉布士 (Gibbs) 自由能 ΔG_{1000} 。
2. 1000 K 時水煤氣反應的平衡常數 K_p 有多大？
3. 列出該溫度 (1000 K) 時平衡常數 K_x 及 K_c 的數值 (x : 莫耳分數， c : 濃度，單位為 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 設氣體以理想氣體性質表現)。
4. 混合氣體含 35 % 體積的 H_2 ，45 % 體積的 CO 和 20 % 體積的 H_2O (蒸汽)

加熱到1000 K。試問建立水煤氣平衡時，混合氣體的組成如何？

5. 用反應焓 ΔH_{1000}° 和莫耳熱容 C_p° (1000 K ~ 1400 K 間有效值，參考下列) 計算 1400 K 時的反應焓 ΔH_{1400} 。

$$\Delta H_{1000}^\circ = 35040 \text{ J}$$

$$C_{p(\text{CO}_2)}^\circ = 42.31 + 10.09 \times 10^{-3} T \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

$$C_{p(\text{H}_2)}^\circ = 27.40 + 3.20 \times 10^{-3} T \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

$$C_{p(\text{H}_2\text{O})}^\circ = 30.09 + 10.67 \times 10^{-3} T \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

$$\left[\int_a^b (c_1 + c_2 x) dx = c_1 (b - a) + 0.5 c_2 (b^2 - a^2) \right]$$

6. 根據上題算出的 ΔH ，指出溫度升高時水煤氣平衡移動的方向。

三、(離子、化學計量及氧化還原反應)

某白色晶體表現如下反應：

1. 在煤氣燈的火焰中呈現明亮的黃色。
2. 水溶液中呈中性。滴加亞硫酸(二氧化硫水溶液)時溶液呈深棕色，加過量亞硫酸時溶液則褪色。
3. 在上述2最後所得溶液中滴加硝酸銀溶液並以硝酸使溶液酸化，即產生黃色沈澱，此沈澱不溶於 NH_3 ，但溶於 CN^- 或 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 。
4. 該晶體的水溶液用碘化鉀和稀硫酸處理，使溶液呈深棕色，然後加入亞硫酸或硫代硫酸鈉溶液，都會褪色。
5. 取0.1000 g 固體溶於水，加入0.5 g 碘化鉀和數公撮稀硫酸，將所得的深棕色溶液用0.1000 M 硫代硫酸鈉溶液滴定，直至溶液完全褪色，消耗了硫代硫酸鈉溶液 37.40 mL。

問題：

1. 該晶體含那些元素？
2. 根據1 ~ 4 的反應，可以推測該化合物是什麼？試計算其分子量。
3. 寫出2 ~ 4 中發生的相應反應的離子方程式。
4. 由5 確證該化合物是什麼？

四、(有機化學、立體化學)

某羧酸A，分子式為 $C_5H_8O_2$ ，有兩種幾何異構體： $cis-A'$ 和 $trans-A''$ 。使用 Pt/H_2 氫化上述A的兩種異構體，都得到相同的外消旋的羧酸B。B可拆分成光學異構體 $(+)-B$ 和 $(-)-B$ 。在 20° 黑暗條件下， A' 和 A'' 都能快速地與 1 mol 溴的四氯化碳溶液反應。

問題：

1. 試寫出A和B的結構式。
2. 試寫出 A' 和 A'' 的立體結構式和B的光學異構體的費雪 (Fischer) 投影式〔不考慮符號 $(+)$ 或 $(-)$ 〕。
3. 當用溴處理 A' 和 A'' ，將同時生成C的立體異構體幾種？
4. 簡明地敘述3的答案之理由。
5. 寫出C的所有立體異構體的費雪投影式和紐曼 (Newman) 投影式 (構象式)。
。指明對映體與非對映體異構體。

五、(無機化學)

在 294 K ， 97400 Pa 時，水解 20 mg 部分甲基化的二矽烷 $Si_2H_{6-x}(CH_3)_x$ ，放出 27.8 mL 氫。

問題：

1. 為什麼水解時， $Si-Si$ 鍵會發生反應？
2. 為什麼水解時， $Si-H$ 鍵會發生反應？
3. 計算甲基化矽烷的取代率 X 。
4. 寫出完整的水解反應的方程式。
5. 該化合物有幾種異構體？寫出其結構式。

六、(有機化學、合成)

在 80°C 時苯甲醯和丙二酸在吡啶中反應，產物中有二氧化碳和產率均為理論值 80% 的化合物A等。 1.48 g A在室溫、常壓及鉑催化劑存在下氫化，生成化合物B並消耗 0.25 L 氫。B在夫里得-夸特得 (Friedel-Crafts) 反應的條件下與一種多磷酸反應，從產物中分離得到C，同時得到兩種酸性的，互為異構體的副產物 D_a 和 D_b 。B在反應介質中濃度高時， D_a 和 D_b 將大量生成；稀釋則被抑制。

元素分析C的結果含碳81.8%，氫6.1%。D_a和D_b的元素含量在實驗誤差範圍內是相同的：含碳76.6%，氫6.4%。0.1 N 氫氧化鉀溶液約100 mL可中和2.82 g D_a或D_b。可使用蒸餾來分離純化的C（沸點243~245°C，常壓）純粹的C之熔點為40°C，密度為1.09 g/cm³。用質譜儀測得其分子量為132。

問題：

1. 寫出A的結構式。
2. 寫出B的結構式。
3. 寫出C的結構式。
4. 寫出D_a和D_b的結構式。
5. 提出合成A的另一種方法，需要使用最簡單的原料，並在反應中至少形成一個C—C鍵。
6. 提出合成B的另一種方法，需要使用最簡單的原料，並在反應中至少形成一個C—C鍵。
7. 寫出下列反應的產物結構式。
 - (1) C + 羥胺（用酸催化）→
 - (2) C + 苯基溴化鎂（C₆H₅MgBr）反應，然後用酸處理→
 - (3) C + 苯甲醛 + C₂H₅O⁻Na⁺ →

七、（有機定性分析）實驗題

四隻試管中分別裝有四種天然物質。其中兩種是飼料及人類食物的基本成分。本題只要求確定此兩種物質。根據燃燒試驗、溶解度實驗、官能基鑑定反應及測定熔點等寫出此兩種物質名稱及其結構式。

可供利用的資料、試劑及儀器設備如下：

熔點測定器（Thiele 裝置、使用說明參考附件1）；某些物質的溶解度（附件2）；溶解度實驗的設計（附件3）；某些試劑的配製方法（附件4）。

試劑：

乙醚，碳酸氫鈉（5%），氫氧化鈉（2 M），鹽酸（2 M），濃硫酸、濃磷酸、乙醇，多倫試液（銀的氨水溶液），斐林試劑I和II，苯肼鹽酸鹽，β-萘酚，亞硝酸鈉，飽和氫氧化鈣溶液，三氯化鐵（5%），冰，2-4-二硝基苯肼，寧海準（ninhydrin 1% 醇溶液），Seliwanoff 試劑（間苯二酚/鹽酸），間苯三酚。

對實驗報告的要求：

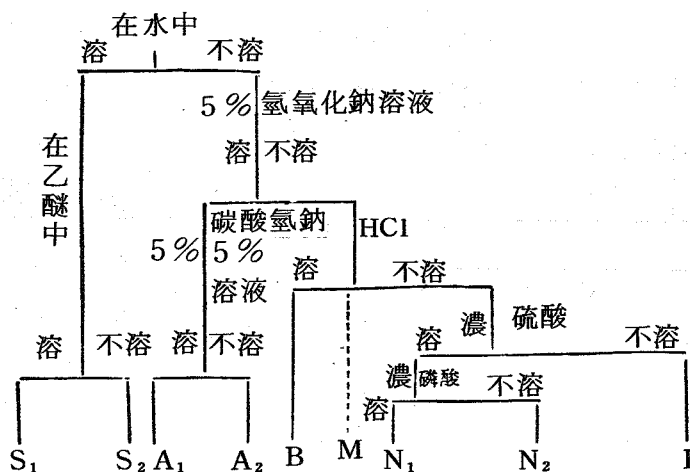
1. 對實驗的確實描述。
2. 用作鑑定反應的化學方程式（不能寫反應方程式時，用反應設計方案圖）。
3. 兩種試樣物質的名稱和結構式。

附件一：用梯列（Thiele）器測定熔點

將研細的試樣裝入一端封閉的毛細管中，試樣高 2~4 mm。裝管的方法是把毛細管插入試樣中，然後除去管外壁附着的試樣，細心在桌面上敲擊毛細管使試樣降至管底。將毛細管裝入梯列器使試樣位於溫度計的汞球處。該儀器使用一種高沸點的矽酮油做為傳熱介質。

附件二：某些物質的熔點（°C）（見第 54、55 頁）

附件三：溶解度實驗設計方案



S₁：高揮發性物質——所有低碳的醇、醛、酮、酸、胺、腈及鹽酸。

S₂：低揮發性物質常可蒸餾而不發生分解——多元醇、塩類、羥基醛、羥基酮、糖、胺基酸或羥基酸。

A₁：低揮發性物質——高碳的酸、硝基酚。

A₂：高沸點物質——酚、一級和二級硝基化合物、磺胺、弱酸。

B：高沸點物質，可進行蒸汽蒸餾——鹼性化合物、胺（含少數芳香基的大部份胺）

附件二：某些物質的熔點(°C)

	熔 點	沸 點		熔 點	沸 點
醛					
戊醛	—	103	丙烯醛	—	52
苯甲醛	—	179	糠醛	—	162
柳醛	—	196	鄰 - 氯苯甲醛	11	214
鄰 - 硝基苯甲醛	44	—	α - 萘(甲)醛	34	—
對 - 二甲氨基苯甲醛	74	—	香草醛	81	—
醇					
第三丁醇	25	82	1 - 丙醇	—	97
正戊醇	—	136	乙二醇	—	197
環己醇	—	160	1,4- 丁二醇	—	230
三苯基甲醇	165	—	甘油	—	290
胺					
乙二胺	—	56	喹啉	—	130
環己胺	—	134	α - 萘胺	50	300
苯胺	—	184	對 - 溴苯胺	66	—
二苯胺	54	—	間 - 硝基苯胺	114	—
鄰 - 苯二胺	102	—	對 - 胺基苯酚	186(分解)	—
酸					
軟脂酸	63	—	正戊酸	—	186
硬脂酸	70	—	油酸	14	222/13
草酸(2H ₂ O)	101	—	扁桃酸	118	—
乙醯柳酸	135	—	丙二酸	135	—
鄰苯二甲酸	203	—	萘甲酸	185	—
鄰氨基苯甲酸	146	—	對經基苯甲酸	215	—
甘胺酸	232(分解)	—	苯甲酸	122	—
鹵代烴					
溴丁烷	—	100	對 - 二氯苯	53	—
碘環己烷	—	179	對 - 溴甲苯	28	185
三氯乙烷	—	67	六氯苯	230	—

附件二：某些物質的熔點(°C)(續)

	熔 點	沸 點		熔 點	沸 點
糖					
d - 核糖	95(分解)	—	β - 麥芽糖	165	—
α - d 葡萄糖	146	分解	β - d - 果糖	104	—
蔗糖	180	—	α - 乳糖	223	—
酮					
二乙酮	—	102	甲基異丁基酮	—	118
環己酮	—	156	苯乙酮	20	202
二苯酮	49	—	對 - 溴苯乙酮	51	—
二苯基乙二酮	95	—	dl - 樟腦	178	—
烴					
正庚烷	—	99	2 - 戊烯	—	36
十氫化萘	—	194	環己烯	—	84
異丙苯	—	151	聯苯	70	—
蒽	216	—	苯乙烯	—	146
硫醇與硫酚					
正戊硫醇	—	126	對硫基甲酚	—	200
苯硫酚	—	169	對溴苯硫酚	74	—
酚					
對 - 甲酚	36	200	鄰硝基苯酚	45	—
α - 萘酚	94	—	間苯二酚	110	—
鄰苯二酚	105	—	β - 萘酚	123	—
苦味酸	122	—	間苯三酚	218	—
羧酸衍生物					
乙醯溴	—	77	乙醯胺	82	—
丁醯氯	—	102	N - 甲基乙醯苯胺	102	—
4 - 硝基苯醯氯	73	—	尿素	132	—
丁酸乙酯	—	121	甲酸鈉	255	—
丙二酸二乙酯	—	199	乙酸鋁	200-300 (分解)	—
軟脂酸十六酯	54	—	丙酸鋁	約300	—

、胼。

M：低揮發性物質——中性化合物、三級硝基化合物，硝基苯胺，偶氮及氧化偶氮化合物，亞硝酸酯，硝酸酯，硫酸酯及磷酸酯。

N₁：低揮發性物質：少於9個碳原子的醇、醛、甲基酮、酯，中性化合物、醚、烯烴。

N₂：極低揮發性物質，多於9個碳原子的醇、醛、酮、酯、硫醇，中性化合物、醚、烯烴。

I：低沸點物質，惰性化合物、烴、鹵烴。

附件四：某些試劑的配製方法

多倫試劑：混和0.5mL 2M 氫氧化鈉溶液與1mL 含0.1M 硝酸銀的2M氨水。

斐林試劑：I. 硫酸銅晶體1.73g 溶於25mL 水。

II. 酒石酸鉀鈉8.5g + 含氫氧化鈉2.5g 的25mL 水。

Seliwanoff 試劑：間苯二酚125mg 溶於250mL 稀鹽酸（由83mL 濃鹽酸 + 167mL H₂O 配成）按照需用量配裝。

苯胼溶液：苯胼鹽酸鹽0.5g + 含0.5mL 冰醋酸的水2mL，搖盪至溶液澄清。

2,4-二硝基苯胼溶液：在2,4-二硝基苯胼0.4g 中加入濃硫酸2mL，一面搖盪一面加入水3mL，加熱溶液並加入95%乙醇10mL。

八、（無機定性分析）實驗題

在10個試劑瓶中分別放着10種不同的純金屬試樣。試經過溶解性和下列鑑定實驗，確定下列六種金屬的編號：

鈣、鐵、鋁、鋅、鎂、錫

報告要求：

1. 確定金屬的元素符號與試劑瓶編號。
2. 六種金屬溶解反應的化學方程式。
3. 用化學方程式表示鑑定反應。

試劑：

濃鹽酸、鹽酸（2M）、硫酸（2M）、乙酸溶液（2M）、氫氧化鈉溶液（2M）、氨水（2M）、硫氰酸銨溶液（0.2M）、醋酸鈉（濃）、3%過氧化氫溶液、碳酸鈉溶液（0.2M）、硫化氫水溶液（0.1M）、磷酸氫二鈉溶液（0.2

M)、亞鐵氰化鈉溶液(0.2 M)、鐵氰化鉀溶液(0.2M)、桑色素(morin)的甲醇溶液、醌茜素(quinizarin)的乙醇溶液、六次甲基四胺溶液(20%)、雙硫脲(dithizone)的四氯化碳溶液、草酸銨溶液(0.2 M)、蒸餾水。

九、實驗題：容量法測定過二硫酸鉀($K_2S_2O_8$)

A. 原理：在試樣($K_2S_2O_8$)中加入過量而巳知量的Fe(II)溶液，過量的 Fe^{2+} 用過錳酸鉀標準溶液定量。

B. 步驟：

1. 硫酸亞鐵銨溶液中Fe(II)濃度的測定。

在錐形瓶中加入Fe(II)溶液25.00 mL，磷酸(約3.7 mol/L) 10 mL和硫酸(約1 mol/L) 10 mL。用過錳酸鉀溶液滴定到呈粉紅色為止。過錳酸鉀的濃度為0.02000 mol/L。重做實驗一次，記錄過錳酸鉀溶液的消耗量並取其平均值 V_1 。

2. 試樣溶液中過二硫酸鉀的測定

- (1) 將試樣溶液放入於量瓶中，加蒸餾水稀釋至100 mL，混合均勻。
- (2) 從量瓶取試樣溶液25.0 mL，放入錐形瓶中，加入磷酸(～3.7 mol/L) 10 mL，硫酸(～1 mol/L) 10 mL和Fe(II)溶液25.00 mL。靜置5分鐘後，用過錳酸鉀溶液(0.02000 mol/L)滴定至呈粉紅色為止。重做實驗一次，記錄過錳酸鉀溶液消耗量，取其平均值 V_2 。

計算與研討：

1. 反應方程式，需要寫反應式與離子方程式。

(1) Fe(II)與 $S_2O_8^{2-}$ 的反應。

(2) Fe(II)與 MnO_4^- 的反應。

2. 用 V_1 求Fe(II)溶液的濃度。

3. 用 V_2 求過二硫酸鉀溶液的濃度。