

國際化學奧林匹亞試題 及其解答彙編(五)

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

西曆1978年於波蘭 土倫市舉行

試題

- 一、a. 有一種鉻礦石，不含水，含 $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ ， $\text{Mg}(\text{CrO}_2)_2$ ， MgCO_3 及 CaSiO_3 。
- b. 分析結果表示該礦石含 Cr_2O_3 45.6%， Fe_2O_3 7.98%， MgO 16.12%。
- c. 使用濃鹽酸處理該礦石時，鉻的化合物不與鹽酸反應。
- d. 鹽酸處理完畢後，用水徹底洗滌固體殘渣至無氯離子檢出為止，乾燥固體至恒重。

問題：

1. 試寫出用鹽酸處理該礦石所發生的化學反應方程式及離子方程式。
2. 試計算：
 - (1) 礦石中所含各種化合物的質量百分率。
 - (2) 1Kg 礦石中所含各種化合物的質量及莫耳數。
3. 計算 d 步驟所得到乾燥固體中 Cr_2O_3 的質量百分率。
4. 在一玻璃管中加入足夠量的粒狀氧化鈣，稱其重連玻璃管為 412.02 g。將上述 c 步驟中產生的一種氣體經乾燥後完全導入玻璃管。計算反應完畢後玻璃管及其內物質的總質量。

原子量：Cr = 52.01，Fe = 55.85，Mg = 24.32，Ca = 40.08，
Si = 28.09，C = 12.01，O = 16.00

二、某水試樣的暫時硬度為 10° ，永久硬度也是 10° 。其硬度只是由 Fe^{2+} 和 Ca^{2+} 所引起的。

水試樣共 10.00 dm^3 ，從其中取 100.00 cm^3 以過氧化氫氧化後，加氨水為沈澱劑，把所得的棕色沈澱乾燥並適當加熱後獲得無水產物 0.01432 g 。

問題：

1. 試計算水試樣中 Fe^{2+} 與 Ca^{2+} 的莫耳比。
2. 在另一實驗中再使用 10.00 dm^3 水試樣。先除去引起暫時硬度的 Ca^{2+} ，其後加入 Na_3PO_4 除去引起永久硬度的 Fe^{3+} 。假設在處理水試樣時有一半的 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} ，試計算無水的沈澱質量，計算的精度要求到百分之一，莫耳比取整數值。 $1^\circ \text{ 硬度} = 10 \text{ mg CaO} / \text{dm}^3 \text{ H}_2\text{O}$

原子量： $\text{Ca} = 40.08$ ， $\text{Fe} = 55.85$ ， $\text{C} = 12.01$

$\text{H} = 1.01$ ， $\text{P} = 31.00$ ， $\text{O} = 16.00$

三、一般以電解鉻酸溶液方式進行鍍鉻。欲鍍鉻的物體為陰極；以一種合金為陽極，它在電鍍時為惰性的，既不發生化學反應，也不發生電化學反應。

電鍍槽中有含鉻酐 $0.230 \text{ kg} / \text{dm}^3$ 體積為 100 dm^3 的水溶液。

電解時使用 1500 A 的電流，通電 10.0 小時，電解後陰極物體質量增加 0.679 kg 。氣體的體積比為： $V_c / V_a = 1.603$

其中 V_c 是在陰極所放出的氣體體積， V_a 為陽極所放出的氣體體積。兩種氣體體積是在相同條件下測的。

問題：

1. 沈積 0.679 kg 鉻所消耗的電量為總電量的百分之幾？
 2. 試計算：
 - (1) 以副產品方式從陰極及陽極所放出氣體在標準狀態時的體積比。
 - (2) 在放出氣體時，陰極和陽極發生了相應的反應，它們的電流效率分別多大？假設發現你計算出的數據與題目所給的數據有差別，試解釋這是由於未考慮電鍍時發生的什麼過程的緣故。
- 寫出電極上發生的反應總方程式。若有可能，校正你原先的計算。

四、在 300 K 和正常壓力下把乙烷充入一體積為 5.0 dm^3 的容器，加以密封。在不同溫

度時，測量容器內氣體壓力，數據如下表：

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

問題：

1. 依照理想氣體定律和方程式，計算瓶內乙烷的壓力 P' ，並填入表空格中。（ $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ）
2. 試解釋理論值 P' 與實測值 P 的差別原因。
3. 寫出在高溫時，瓶內可能發生的反應之化學方程式。
4. 計算在 800 K 和 1000 K 時，發生反應，乙烷的變化率和反應平衡常數 K_p 。
5. 兩種不同溫度時的平衡常數 K_p 的比，按照凡特荷夫方程式為：

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

$$(\ln = 2.303 \log)$$

計算 800 ~ 1000 K 的溫度範圍內反應熱的平均值 $\Delta \bar{H}$ 。

6. 升高溫度和壓力，對乙烷的變化率有什麼影響？

五、某液態有機物 X 存在於煤渣中，取此有機物 1.06 g 燃燒得水 0.90 g，二氧化碳 3.52 g。該有機物的蒸氣密度為氮的 3.79 倍。

使用熱的 CrO_3 與 H_2SO_4 混合物氧化 X，從反應混合物中分離出無色晶體 A。A 可溶於氫氧化鈉或碳酸氫鈉的水溶液。化合物 A 受熱失去水而轉變成化合物 B。在硫酸和氯化鋅存在時，B 和酚發生縮合反應，生成物質 Y，Y 是一種常用的酸鹼指示劑。

當加入數滴濃硫酸與過量的 1 - 丁醇共熱時，無論是 A 或 B 都生成一種液態化合物 C。

若接受有機物中的碳形成四個鍵的觀點，則化合物 X 可以寫成兩種形式上不同的結構式。但這樣寫出的結構式並不與 X 分子的化學結構相符合，因為到現在無人能製成它的兩種假想的異構體。

1941年Haayman和Witbaut在 CHCl_3 溶液裡進行化合物X的臭氧化反應。待臭氧化物水解後，在水層裡發現有三種不同的有機物，其莫耳比為 $\text{D} : \text{E} : \text{F} = 3 : 2 : 1$ 。通過溫和的氧化反應，前兩者轉變成新化合物G和H，而第三化合物却不變。但後者在過氧化鈉等較強的氧化劑作用下，會生成一種著名的液態化合物I，它具有特殊的刺激性臭味。

純而無水的G試樣溶於 $1 \text{ mol} / \text{dm}^3$ 的硫酸溶液後，以 $0.05 \text{ mol} / \text{dm}^3$ 過錳酸鉀溶液滴定，0.288克G，需耗用 25.6 cm^3 的過錳酸鉀溶液。

問題：

1. 寫出化合物X的分子式。
2. 根據敘述及數據，寫出生成A、B和C的反應方程式。
3. 寫出化合物Y的名稱及合成反應的方程式，寫出它在酸性溶液和鹼性溶液中的結構式和顏色。
4. 寫出化合物X的兩種形式上的結構式及依照新近發現的較正確結構式。
5. 寫出化合物X臭氧化的反應方程式，並用以解釋反應生成的臭氧化物水解後，為什麼水層裡有D、E、F存在，而且其莫耳比為 $3 : 2 : 1$ 。
6. 寫出生成化合物G、H和I的反應方程式。
7. 寫出另一種液態有機物兩種以前使用的形式結構式，及較正確的現代結構式。這有機物亦存在於煤塔中，它是一種基本有機物，化合物X可看成是它的衍生物。你知道與此一化合物結構式的歷史有關的一位著名化學家的名字嗎？此物質臭氧化後，將分解成什麼產物？
8. 寫出物質X、Y、A至I的名稱在相應方程式的下方。

莫耳質量： $\text{C} = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\text{O} = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\text{H} = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，

$\text{KMnO}_4 = 158 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

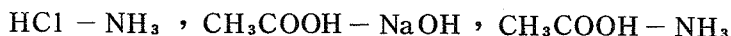
六、(實驗題)

在實驗桌上提供你四種水溶液即鹽酸、氫氧化鈉、氨水和乙酸，其中只有鹽酸的濃度是已知並經精確測定的。其他三種溶液的濃度均約 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

使用鹽酸為標準溶液，使用滴定管、移液管、錐形瓶、甲基紅及酚酞指示劑，確定三種溶液的精確濃度。每種溶液的滴定進行兩次，測出的濃度取平均值。只有兩次滴定的結果相差大於2%時，再進行第三次滴定。

酸鹼反應的中和熱的熱化學測定：

- (1) 準確量取 50.0 cm^3 的鹽酸溶液於一燒杯中。另取與第一燒杯的鹽酸同樣莫耳數的氫氧化鈉溶液於同樣大小的燒杯中。測量兩種溶液的溫度，精確到 0.2 K 。把第一個燒杯的鹽酸溶液迅速倒入第二個燒杯中並用溫度計做攪棒不斷攪拌溶液。讀出混合溶液所達的最高溫度。
- (2) 以同樣步驟測量下列各酸鹼對的中和熱。



問題：

1. 實驗中的各項滴定使用什麼指示劑？寫出上面所提指示劑變色的 pH 範圍。說明選用該指示劑的理由並用離子方程式寫出各中和反應，這些反應反映了形成鹽的特性。計算用於實驗的所有溶液的濃度。
2. 寫出計算中和熱的通式。計算實驗的各中和反應的熱效應及生成一莫耳水的熱值。

各溶液的密度為：

$$\text{HCl} = 1.02 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$\text{NaOH} = 1.04 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$\text{NH}_3 = 0.99 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$\text{CH}_3\text{COOH} = 1.01 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

設用於計算的各溶液比熱均為 $4.19 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。玻璃及溫度計的熱容量可忽略不計。

3. 四種反應的熱效應是否相同？若不同，請依照反應熱大小順序排列。什麼反應引起如此差別？用化學方程式表示這些反應。
4. 精確的測定方法得知強酸與強鹼的中和熱（即 H^+ 和 OH^- 生成一莫耳水的反應熱）等於 $57.57 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。計算你實驗結果的相對誤差。

七、（實驗題）

已知下列氧化還原系的標準電極電位

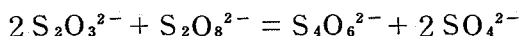
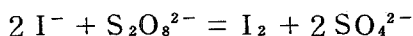
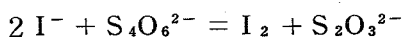
$$2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} / \text{S}_4\text{O}_6^{2-} \quad E_1^\circ = 0.17 \text{ V}$$

$$2 \text{I}^- / \text{I}_2 \quad E_2^\circ = 0.535 \text{ V}$$

$$2 \text{SO}_4^{2-} / \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \quad E_3^\circ = 2.05 \text{ V}$$

問題：

1. 排列上列氧化還原系的氧化態各化學式的氧化性由弱到強順序及還原態各化學式之還原性由弱到強順序。
2. 用箭頭指出下列反應進行的方向。



3. 假如取用溶液的濃度都相同，不經過實驗能否說出那一反應的反應速率較快，那一反應的反應速率較慢？
4. 爲證實你在上(3)題的假設，進行下列三個定性實驗：

實驗1：將 $0.10\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的硫代硫酸鈉溶液 20.0 cm^3 注入錐形瓶，迅速加入 $0.10\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的碘溶液 1.0 cm^3 並劇烈攪拌。

實驗2：量取 $0.10\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液 20.0 cm^3 注入於另一錐形瓶中，迅速加入 $0.10\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的碘化鉀溶液 4.0 cm^3 並劇烈攪拌。

實驗3：將 $0.10\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液 20.0 cm^3 注入錐形瓶中，迅速加入 $0.10\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的硫代硫酸鈉溶液 2.0 cm^3 並劇烈攪拌。由於實驗3的反應物和生成物都是無色的，因此可用下列方式間接觀察反應進行的過程：在1~2分鐘後滴加2~3滴 $0.10\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的碘溶液於混和溶液中。若你的實驗結果出乎意料，可重做實驗3一次，不過等待 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 互相反應10分鐘後，再滴加碘溶液。

按照反應速率遞增順序排列上列三個實驗，然後回答下列問題：能否根據標準電極電位預測（或許是定性的猜測）氧化還原反應的反應速度？

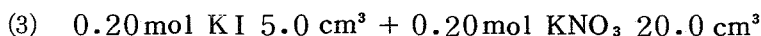
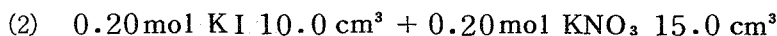
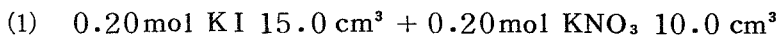
由實驗3所得的結論可幫助我們研究開始物質的濃度對 I^- 和 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 間反應速度的影響。請按照下列指示做實驗4。

實驗4：a. 量取 $0.20\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的碘化鉀溶液 25.0 cm^3 ， $0.01\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 硫代硫酸鈉溶液 10.0 cm^3 和澱粉漿溶液 5.0 cm^3 依次加入於 250 cm^3 錐形瓶中並攪拌。

b. 量取 $0.20\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液 25.0 cm^3 於 100 cm^3

燒杯中，迅速將此溶液倒入 a 錐形瓶中同時開始用秒錶計時，攪拌混合溶液。測量溶液呈現藍色所需要的時間。

以下列 KI 的量重覆實驗 4，硫代硫酸鈉及澱粉漿的量保持一定不變。爲使混和溶液的體積相同，另取用相應體積的 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的硝酸鉀溶液，試解釋使用硝酸鉀的原因。



5. 簡單扼要地列表表示實驗 1 ~ 4 的結果。用箭頭在相應化學方程式上表明預期的反應方向。用很快、快、慢、極慢等詞定性判定反應速度。列表填寫各種溶液的體積、混合溶液中 I^- 和 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的濃度，反應時間和化學反應速度。化學反應速度的計算可按下式進行：

$$v = \frac{\Delta C_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}}{\Delta t} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$$

其中 $\Delta C_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}$ 爲在反應時間內 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 濃度的變化， Δt 爲反應時間（秒）

在 mm 座標紙上作出溶液中 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 陰離子濃度一定時，反應速度與 I^- 濃度的關係曲線。

6. 使用從上面實驗獲得的知識和所給的溶液，設計 I^- 濃度一定時，研究反應速度與 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 濃度關係的實驗。以同樣的方式列表並作圖報告實驗結果。
7. 寫出反應速度與反應濃度的總關係式。使用附在試卷中的圖表，計算如上兩個實驗的反應速度常數並確定其平均值。

第七屆國際化學奧林匹亞試題解答

參考題解

一、 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 的式量爲 258.2

$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ 的式量爲 $216.2 + 258.2 = 474.4$

$\therefore 5.5 \text{ g}$ 的 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 相當於

$$5.5 \text{ g} \times \frac{474.4}{258.2} = 10.10 \text{ g} \quad \text{水合物}$$

因飽和溶液濃度為 5.5%，其中含 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 為 10.10 g，其溶液中的水為 $100\text{ g} - 10.10\text{ g} = 89.90\text{ g}$

因蒸發的水為 160 g， $\therefore$ 析出的晶體為

$$10.10\text{ g} \times \frac{160}{89.90} = 17.98\text{ g}$$

二、合金中可溶於鹽酸的是鋁及鋅；可溶於氫氧化鈉溶液的是鋁、鋅及矽。

合金與鹽酸反應生成氫的莫耳數為：

$$\frac{0.843\text{ dm}^3}{22.414\text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} = 37.61\text{ m} \cdot \text{mol H}_2$$

合金與氫氧化鈉反應生成氫的莫耳數為：

$$\frac{2 \times 0.517\text{ dm}^3}{22.414\text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} = 46.13\text{ m} \cdot \text{mol H}_2$$

兩者之差為由矽反應所生成的氫

$$46.13\text{ m} \cdot \text{mol H}_2 - 37.61\text{ m} \cdot \text{mol H}_2 = 8.52\text{ m} \cdot \text{mol H}_2$$

$$\text{即相當於 } \frac{1}{2} \times 8.52\text{ m} \cdot \text{mol} = 4.26\text{ m} \cdot \text{mol Si}$$

$$\text{合金中矽的質量} = 4.26\text{ m} \cdot \text{mol} \times 28.09\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 119.7\text{ mg}$$

$$\text{矽之百分組成} = \frac{119.7\text{ mg}}{1000\text{ mg}} \times 100 = 11.97\%$$

鹽酸反應後未溶物 170 mg 為銅與矽

$$\therefore \text{銅的含量為 } 170\text{ mg} - 119.7\text{ mg} = 50.3\text{ mg}$$

$$\text{銅之百分組成} = \frac{50.3\text{ mg}}{1000\text{ mg}} \times 100 = 5.03\%$$

$$m_{\text{Zn}} + m_{\text{Al}} = 1000\text{ mg} - 170\text{ mg} = 830\text{ mg}$$

設鋁的質量為 $x\text{ mg}$ ，即鋅的質量為 $(830 - x)\text{ mg}$

$$\text{鋁的反應生成的氫為：} \frac{3}{2} \times \frac{x}{26.98}\text{ m} \cdot \text{mol H}_2$$

$$\text{鋅的反應生成的氫為：} \frac{830 - x}{65.37}\text{ m} \cdot \text{mol H}_2$$

因生成氫的總莫耳數為 $37.61 \text{ m} \cdot \text{mol}$

$$\therefore \frac{3}{2} \times \frac{x}{26.98} + \frac{830 - x}{65.37} = 37.61 \text{ m} \cdot \text{mol}$$

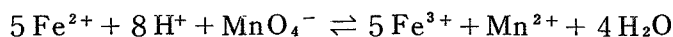
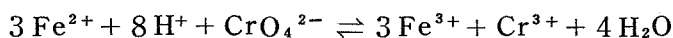
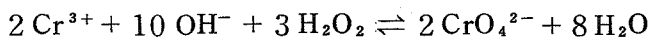
$$x = 618.2 \text{ mg}$$

$$\text{鋁的百分組成} = \frac{618.2 \text{ mg}}{1000 \text{ mg}} \times 100 = 61.82\%$$

$$\text{鋅的含量} = 830 - 618.2 = 211.8 \text{ mg}$$

$$\text{鋅的百分組成} = \frac{211.8 \text{ mg}}{1000 \text{ mg}} \times 100 = 21.18\%$$

三、反應方程式



使用 0.020 M 過錳酸鉀溶液 25.00 cm^3 氧化未用完的 Fe^{2+}

$$\therefore \text{被氧化的 } \text{Fe}^{2+} \text{ 爲 } 0.02 \times 25.00 \times 5 = 1.72 \text{ mmol } \text{Fe}^{2+}$$

$$\text{因此與 } \text{Cr}^{3+} \text{ 反應的 } \text{Fe}^{2+} \text{ 爲 } 0.100 \times 25.00 - 1.72 = 0.78 \text{ mmol } \text{Fe}^{2+}$$

$$\text{在 } 150 \text{ mg 合金中相當於 } \frac{0.78}{3} = 0.26 \text{ mmol Cr}$$

因此在 1500 mg 合金中 Cr 的含量爲：

$$0.26 \text{ m} \cdot \text{mol} \times 10 \times 52 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 135.2 \text{ mg}$$

$$\% \text{Cr} = \frac{135.2}{1500} \times 100 = 9.013\%$$

500 cm^3 溶液取 200 cm^3 電解

$$\therefore \text{所含合金爲 } 1500 \text{ mg} \times \frac{200}{500} = 600 \text{ mg}$$

$$Q = \frac{2 \times 14.5 \times 1000}{60 \times 26.8} \times 0.9 = 16.23 \text{ mF}$$

$$Q_{\text{Cr}} = 2.6 \times 3 \times \frac{600}{1500} = 3.12 \text{ mF}$$

$$Q_{\text{Cu}} + Q_{\text{Ag}} = 16.23 - 3.12 = 13.11 \text{ mF}$$

$$m_{\text{Cu}} + m_{\text{Ag}} = 600 - 135.2 \times \frac{600}{1500} = 545.9 \text{ mg}$$

其中含 Cu 爲 x mg 及 Ag 爲 $(545.9 - x)$ mg

$$\text{用於析出銅的電量爲 } \frac{2x}{63.55} \text{ mF}$$

$$\text{用於析出銀的電量爲 } \frac{549 - x}{107.87} \text{ mF}$$

$$\therefore 13.11 = \frac{2x}{63.55} + \frac{549 - x}{107.87}$$

求得 $x = 362.6 \text{ mg}$ … 爲 600 mg 合金所含銅之量

$549 - 362.6 = 183.3 \text{ mg}$ … 爲 600 mg 合金所含銀之量

求得 $\% \text{Cu} = 60.4$, $\% \text{Ag} = 30.6$

四、設 3% 甲酸溶液的莫耳濃度爲 C_1 , 稀釋後之莫耳濃度爲 C_2 。

$$C_1 = \frac{n}{V} = \frac{\frac{1004.9 \text{ g} \times 0.03}{46.03 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{1 \text{ L}} = 6.55 \times 10^{-1} \text{ M}$$

因 $\text{pH} = 1.97$

$$[\text{H}^+] = 1.0715 \times 10^{-2} \text{ M}$$

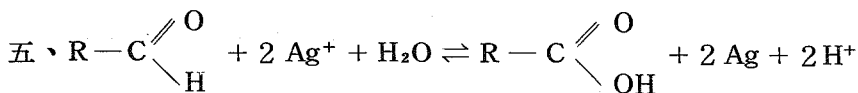
$$\alpha_1 = \frac{[\text{H}^+]}{c_1} = \frac{1.0715 \times 10^{-2}}{6.55 \times 10^{-1}} = 0.01636 = 1.636 \%$$

$$K_a = \frac{\alpha_1^2 \times c_1}{1 - \alpha_1}$$

$$K_a = \frac{\alpha_2^2 \times c_2}{1 - \alpha_2} = \frac{(10\alpha_1)^2 \times c_2}{1 - 10\alpha_1} \quad (\because \alpha_2 = 10\alpha_1)$$

由上兩式可導出

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{100(1 - \alpha_1)}{1 - 10\alpha_1} = 117.6$$



23% 醛 A 100 克溶液中含醛 A 含量 23 克，醛 B 為 19 克

醛 A + 醛 B = 23 + 19 = 42 克，而加後醛溶液總量為 119 克。

其中 2 克能反應而生成 4.35 克銀，因此

$$\text{醛溶液 119 克反應能生成銀之量爲：} 4.35 \times \frac{119}{2} = 258.825 \text{ 克}$$

$$\text{即} \quad \frac{258.825}{107.87} = 2.3994 \text{ mol Ag}$$

$$\text{根據反應式：} n_A + n_B = \frac{2.3994}{2} = 1.1998 \text{ mol}$$

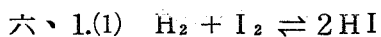
$$m_A = 23 \text{ g}, m_B = 19 \text{ g}$$

$$\therefore \frac{m_A}{M_A} + \frac{m_B}{M_B} = \frac{m_A}{M_A} + \frac{m_B}{M_A + 14} = n_A + n_B \quad (\text{因醛同系物以分子量 14 爲差})$$

$$\text{求得 } M_A = 30 \text{ g/mol}, M_B = 44 \text{ g/mol}$$

$\therefore$ 醛 A 爲 HCHO 即甲醛，結構式爲 $\text{H}-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{O}$

醛 B 爲 CH₃CHO 即乙醛，結構式爲 $\text{H}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}}-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{O}$



$$\text{平衡時：} [\text{H}_2] = [\text{I}_2] = c - x \quad [\text{HI}] = 2x$$

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{(2x)^2}{(c-x)^2}$$

$$\sqrt{K} = \frac{2x}{c-x}, \quad x = \frac{\sqrt{70} - c}{2 + \sqrt{70}}$$

$$\frac{x}{c} = 0.807 = 80.7\%$$

$$(2) \quad [\text{H}_2] = 2c - x \quad [\text{I}_2] = c - x$$

$$[HI] = 2x$$

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(2x)^2}{(2c-x)(c-x)} = \frac{4x^2}{2c^2 - 3cx + x^2} = 70$$

$$\text{求得 } x = 0.951c$$

$$\frac{x}{c} = 0.951 = 95.1\%$$

2. 碘化氫轉化率為99%，

$$[H_2] = xc - 0.99c$$

$$[I_2] = c - 0.99c$$

$$[HI] = 1.98c$$

$$K = \frac{(1.98c)^2}{(xc - 0.99c)(c - 0.99c)} = \frac{1.98^2 c^2}{c^2(x - 0.99)(1 - 0.99)}$$

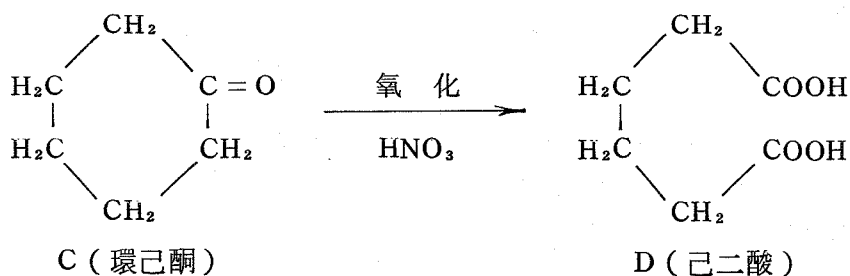
$$= \frac{1.98^2}{0.01(x - 0.99)}$$

$$x = 6.59 \text{ mol } H_2$$

七、酮經硝酸氧化成羧酸，化合物O的分子式 $C_6H_{10}O_4$ 而為縮合聚合物的人造纖維原料為己二酸。

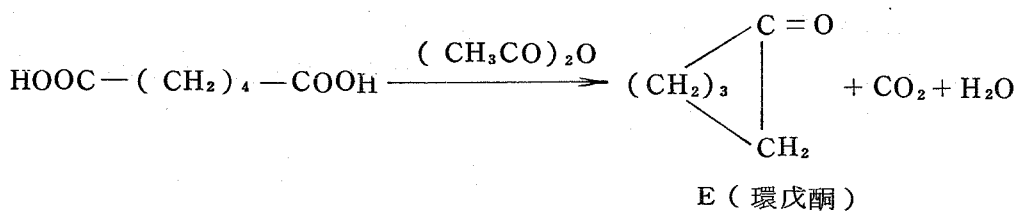
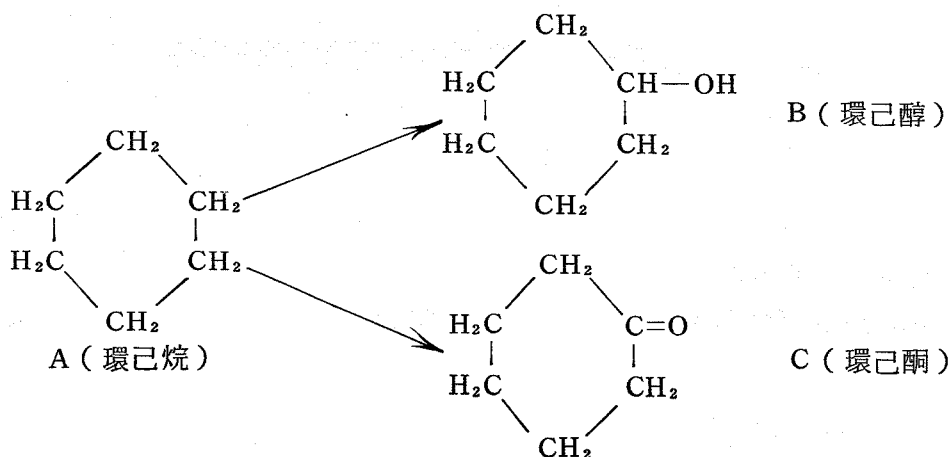
即 $C_4H_8(COOH)_2$ ，

化合物C為環己酮，氧化成己二酸



化合物C是由飽和碳氫化合物A經催化氧化而成：

化合物A為環己烷



八、1.

	C_2H_4	N_2H_4	H_2O_2	H_2F_2
1	+	+	+	
2	+			
3	+			+
4		+	+	+
5				+
6		+		

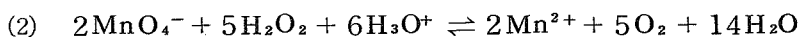
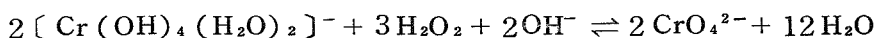
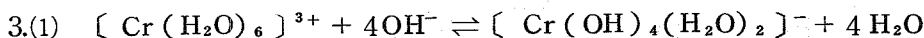
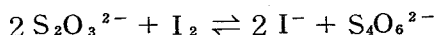
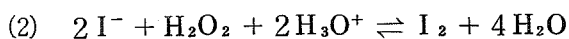
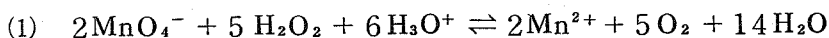
2. 電子結構相同

CH_4	C_2H_6	CO_3^{2-}	CO_2	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	C_2^{2-}
NH_4^+	$\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$	NO_3^-	NO_2^+	N_2O_4	N_2

第八屆國際化學奧林匹亞試題解答

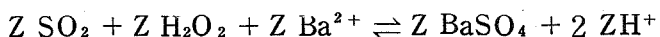
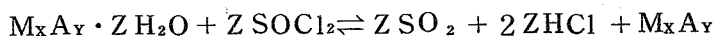
參考題解

- 一、1. 過氧化物在分子結構中有一O—O—鍵。例如， H_2O_2 ， Na_2O_2 ， BaO_2 ， H_2SO_5 ， $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ ， CrO_5 等。
2. 使用適當的酸與過氧化鈣反應，將生成的過氧化氫以過錳酸鉀或間接碘滴定法定量。



- 二、從氯化鋇溶液中析出的沈澱含硫13.74%，可知此沈澱為硫酸鋇，因

$$\frac{\text{S}}{\text{BaSO}_4} = \frac{32}{233.4} = 0.1374 = 13.74\%$$



$$n_{\text{BaSO}_4} = \frac{14.004 \text{ g}}{233.4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.06 \text{ mol}$$

$$\therefore \text{水合物中水的莫耳數 } n_{\text{H}_2\text{O}} = 0.06 \text{ mol}$$

沈澱滴定的反應式為： $\text{Ag}^+ + \text{A}^- \rightleftharpoons \text{AgA}$

$$n_{\text{Ag}^+} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 0.01 \text{ dm}^3 = 0.002 \text{ mol}$$

$$n_{\text{AgA}} = 0.002 \text{ mol}$$

$$\text{莫耳 AgA 的質量} = \frac{0.28664 \text{ g}}{0.002 \text{ mol}} = 143.32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

因Ag原子量為107.87，故可知A = Cl

滴定所生成的沈澱是氯化銀，水合物是氯化物的水合物。

試樣 1.1896 克溶於 100 cm^3 水中，取其 20 cm^3 即

$$\frac{1.1896 \text{ g}}{5} = 0.23792 \text{ g 水合物中有 } 0.002 \text{ mol Cl}^-$$

即原試樣 2.3792 克水合物中含有 0.02 mol Cl^-

其中 Cl^- 及 H_2O 的莫耳比為

$$n_{\text{Cl}^-} : n_{\text{H}_2\text{O}} = 0.02 : 0.06 = 1 : 3$$

1. 假設水合物的化學式為 $\text{MCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

$$n_{\text{Cl}^-} = 0.02 \text{ mol}$$

$$n_{\text{MCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}} = 0.02 \text{ mol}$$

$$M_{\text{MCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}} = \frac{2.3792 \text{ g}}{0.02 \text{ mol}} = 118.965 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_{\text{M}} = M_{\text{MCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}} - M_{\text{Cl}} - 3M_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$= 118.965 - 35.453 - 54.046 = 29.466$$

原子量在 28 ~ 31 的元素為 Si, P, S 均屬於非金屬元素，故 $\text{MCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 不成立。

2. 假設水合物的化學式為 $\text{MCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$$n_{\text{Cl}^-} = 0.02 \text{ mol}$$

$$n_{\text{MCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 0.01 \text{ mol}$$

$$M_{\text{MCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = \frac{2.3793 \text{ g}}{0.01 \text{ mol}} = 237.93 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_{\text{M}} = M_{\text{MCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} - 2M_{\text{Cl}} - 6M_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$= 237.93 - 70.906 - 108.092$$

$$= 58.932 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\therefore \text{M} = \text{Co}$ 假設符合，水合物化學式 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

3. 假設水合物的化學式為 $\text{MCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

$$n_{\text{Cl}^-} = 0.02 \text{ mol}$$

$$n_{\text{MCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = 0.02 / 3 \text{ mol}$$

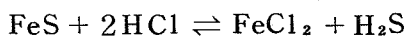
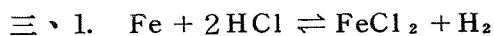
$$M_{\text{MCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = 356.892 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_{\text{M}} = M_{\text{MCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} - 3M_{\text{Cl}} - 9M_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$= 356.892 - 106.359 - 162.139$$

$$= 88.398 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

M = Y 水合物化學式為 $\text{YCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ，惟對於1莫耳水合晶體用，水合之結晶水的莫耳數最多為7，因此不合題意。



$$n_{\text{Fe}} = \frac{0.25 \text{ g}}{55.85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4.48 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{FeS}} = \frac{4.75 \text{ g}}{87.91 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 5.40 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

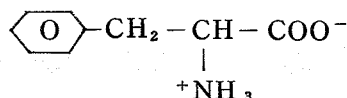
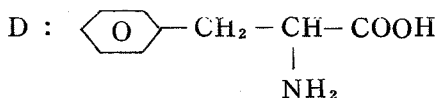
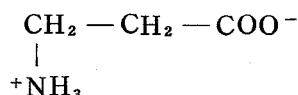
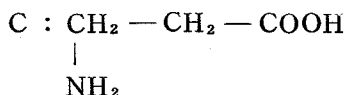
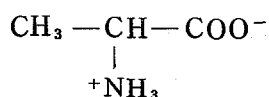
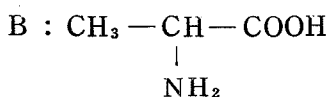
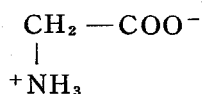
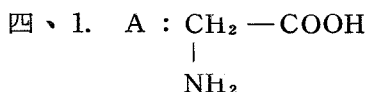
$$V_{\text{H}_2} = 4.48 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 22.4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 0.1 \text{ dm}^3$$

$$V_{\text{H}_2\text{S}} = 5.40 \times 10^{-2} \text{ mol} \times 22.4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 1.21 \text{ dm}^3$$

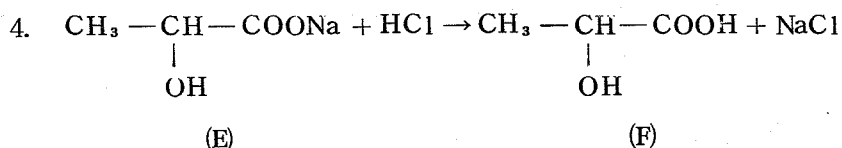
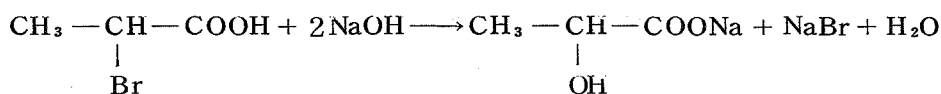
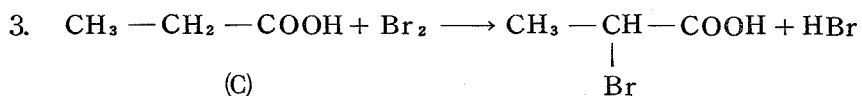
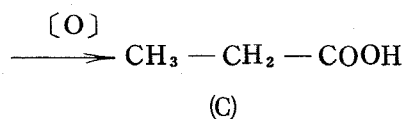
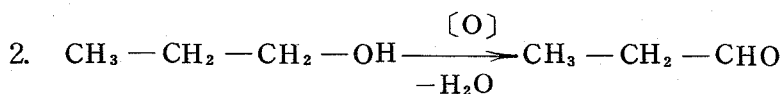
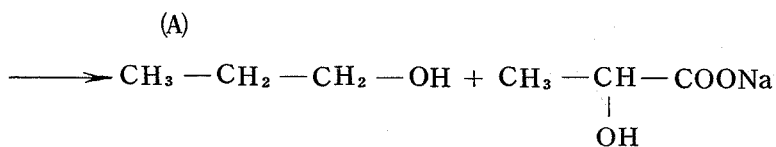
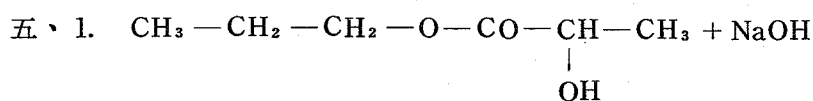
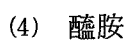
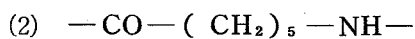
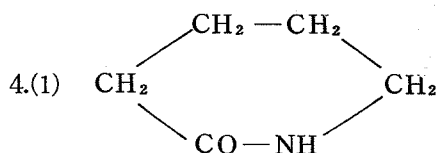
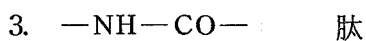
2. 混合氣體總體積為 $0.1 \text{ dm}^3 + 1.21 \text{ dm}^3 = 1.31 \text{ dm}^3$

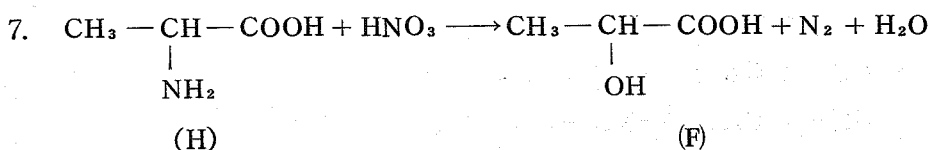
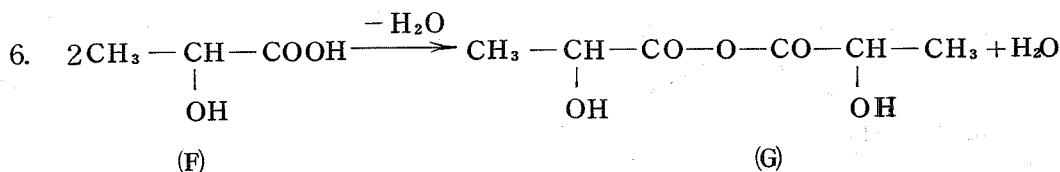
$$\% \text{H}_2 = \frac{0.1 \text{ dm}^3}{1.31 \text{ dm}^3} \times 100 = 7.63 \%$$

$$\% \text{H}_2\text{S} = \frac{1.21 \text{ dm}^3}{1.31 \text{ dm}^3} \times 100 = 92.37 \%$$



2. A, C, 無旋光性, B, D具旋光性





六、1. 充填於玻璃管的氮之莫耳數為 $n_{\text{N}_2}^1$

$$n_{\text{N}_2}^1 = \frac{PV}{RT} = \frac{101.325 \text{ KPa} \times 0.080 \text{ dm}^3}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293.15 \text{ K}}$$

$$= 3.33 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

2. 較高溫時從管中逸出氮的莫耳數為 $n_{\text{N}_2}^2$

$$n_{\text{N}_2}^2 = \frac{101.325 \text{ KPa} \times 0.035 \text{ dm}^3}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293.15 \text{ K}}$$

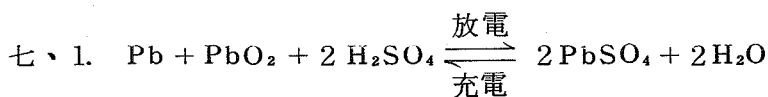
$$= 1.46 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\therefore \text{留在管內的氮之莫耳數 } n_{\text{N}_2} = n_{\text{N}_2}^1 - n_{\text{N}_2}^2 = 1.87 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$3. \quad T = \frac{PV}{n_{\text{N}_2} R} = \frac{101.325 \text{ KPa} \times 0.080 \text{ dm}^3}{1.87 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$

$$= 521 \text{ K} = 248^\circ \text{C}$$

4. 與前面測量的結果相比，沒有區別。



$$2. \quad n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 \text{ mol}, m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 196 \text{ g}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \text{ mol}, m_{\text{H}_2\text{O}} = 36 \text{ g}$$

$$\text{放電: } \Delta m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = -196 \text{ g}, \Delta m_{\text{H}_2\text{O}} = +36 \text{ g}$$

$$\text{充電: } \Delta m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = +196 \text{ g}, \Delta m_{\text{H}_2\text{O}} = -36 \text{ g}$$

3. 26.8 Ah 需要硫酸 98 克 (1 mol)

$$120 \text{ Ah 需要的硫酸量} = 98 \times \frac{120}{26.8} = 438.8 \text{ g}$$

同樣 26.8Ah 相當於水 18 g

$$120 \text{ Ah 相當於水 } 18 \times \frac{120}{26.8} = 80.6 \text{ g}$$

蓄電池放電後：

設硫酸溶液質量為 m

硫酸質量為 m_1

$$\text{硫酸重量百分率} = 14.35\% \quad \omega_1 = 0.1435$$

$$\text{硫酸溶液密度 } \rho_1 = 1.10 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

蓄電池充電後：

$$\text{硫酸的質量為 } m_2 = 438.8 \text{ g}$$

$$\text{消耗水的質量為 } m_3 = 80.6 \text{ g}$$

$$\text{硫酸重量百分率} = 36.87\%, \quad \omega_2 = 0.3687$$

$$\text{硫酸溶液密度 } \rho_2 = 1.28 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$\therefore \omega_1 = \frac{m_1}{m}$$

$$\omega_2 = \frac{m_1 + m_2}{m_1 + m_2 - m_3}$$

將已知數值代入上兩式解得

$$m_1 = 159.45 \text{ g}, \quad m = 1362 \text{ g}$$

4. 設蓄電池放電後，硫酸溶液體積為 V_1

$$V_1 = \frac{m}{\rho_1} = \frac{1362 \text{ g}}{1.10 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}} = 1238.2 \text{ cm}^3$$

蓄電池充電後，硫酸溶液的體積為 V_2

$$V_2 = \frac{m + m_2 - m_3}{\rho_2} = \frac{1720.2 \text{ g}}{1.20 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}} = 1433.9 \text{ cm}^3$$

$$\Delta V = V_2 - V_1 = 1433.9 \text{ cm}^3 - 1238.2 \text{ cm}^3 = 195.7 \text{ cm}^3$$