

教育部八十三學年度高級中學化學科 競賽總決賽活動與試題參考解答(二)

方泰山 蕭次融 左如茜
國立臺灣師範大學化學系

(II) 無機化學

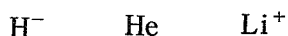
1. 參考下列游離能數據：

(10分)

	<u>第一游離能</u>	<u>第二游離能</u>	<u>第三游離能</u>	<u>第四游離能</u>
H	13.6 eV			
He	24.6	?		
Li	5.4	75.6	122.5	
Be	9.3	18.2	153.9	217.7

回答下列問題：

- (1) 計算 He 的第二游離能。
- (2) 解釋 Li 的第三個游離能的變化。
- (3) 解釋下列原子或離子的相對大小。



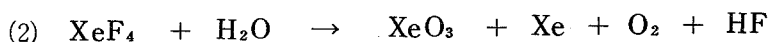
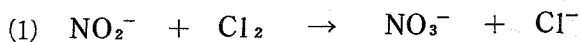
2. 砷(As)與磷(P)為同一族的元素，但 H_3PO_3 能在水中形成酸性水溶液，

H_3AsO_3 卻為弱鹼性水溶液，試以分子結構式表示此性質之不同。

(4分)

3. 平衡下列方程式(得自行加入 H^+ ， OH^- 或 H_2O)

(10分)



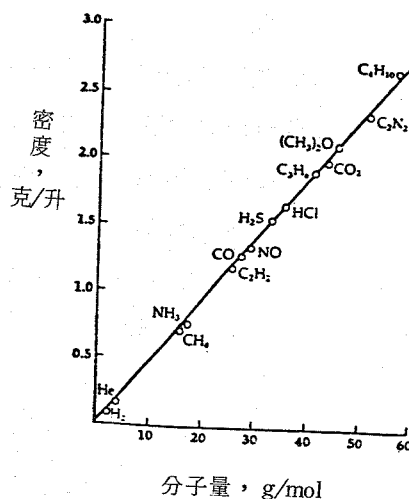
4. 下表為空氣的體積的百分組成：

(10分)

<u>成 分</u>	<u>體積百分比%</u>
氮	78.08
氧	20.94
氬	0.934
二氧化碳	0.032

- (1) 求空氣中氮的莫耳分率。
- (2) 在一大氣壓下氮的分壓多大 (mmHg) ?
- (3) 在一大氣壓下，溶解在水中的氮的莫耳分率為 9.11×10^{-6} ，試求水中所溶解的氮的重量莫耳濃度。

5. 氣體分子在標準狀況下的分子量與密度的關係如右圖所示，由圖可知密度 D 與分子量 M 成正比，可以用 $D = km$ 表示。密度單位為克/升，分子量單位為克/莫耳。(8分)



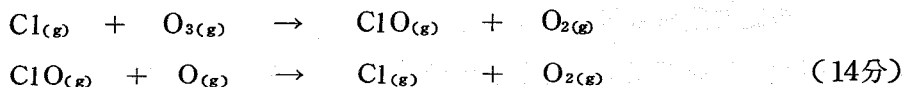
- (1) 試以壓力 (P)，氣體常數 (R)，氣溫度 (T) 表示 k 。
 - (2) 試根據(1)的結果計算 k 值。
6. 空氣中的二氧化碳微溶於自然的雨水中，產生 H_2CO_3 ，使得雨水成微酸性。計算雨水的 pH 值 (CO_2 溶於水中的平衡常數為 3.5×10^{-2} ， H_2CO_3 的 k_{a1} 為 4.3×10^{-7} ， CO_2 的分壓為 0.00033 atm)。
- (14分)
7. 一般難溶於水的鹽類，可以用溶度積 (K_{sp}) 估算在水中的解離度。但是有些鹽類由於水解的緣故。例如 PbS ，在水中的溶解度卻比由 K_{sp} 的估算值要大多。(20分)
- (1) 已知 PbS 的 $K_{sp} = 1.0 \times 10^{-28}$ ，不考慮 S^{2-} 的水解。試由 K_{sp} 值估算 PbS 在水中的溶解度 (以體積莫耳濃度表示)。
 - (2) 已知 H_2S 的解離常數 k_{a1} 為 1.0×10^{-7} ， k_{a2} 為 3×10^{-13} ，試計算 S^{2-} 及 HS^- 的水解平衡常數。
 - (3) 考慮 S^{2-} 的水解，計算 PbS 在水中的溶解度 (以體積莫耳濃度表示)。
- 假設 $[H^+] \cong [OH^-]$ 。
8. 大氣中的臭氧層被破壞，是目前全球的三大環境問題之一。臭氧層存在地球上空的平流層中 (離地表約 15 km)，會吸收陽光中波長 200 nm ~ 300 nm 的紫外線，解離成 O 與 O_2 。



而後因氧原子的活性很大，因此進行下列反應：



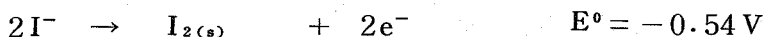
1974年，M. J. Molina 和 F. S. Rowland 發現人造的 CFCs (氟氯碳化合物)， CClF_3 ， CCl_2F_2 擴散至平流層中，受到陽光的照射，會產生氯原子，原子會進行下列反應：



- (1) 畫出臭氧分子結構 (包括共振結構)。
- (2) 預測 O-O-O 之間的角度，並說明之。
- (3) 在 Molina 和 Rowland 預測氯原子和臭氧的反應中，氯原子是扮演何種角色？
- (4) 事實上，上述假設的反應並不是造成破壞臭氧層的主要反應，為什麼？

9. 電解 800 毫升 0.5 M 的碘化鈣水溶液。 (10分)

- (1) 參考下列兩半反應的電位

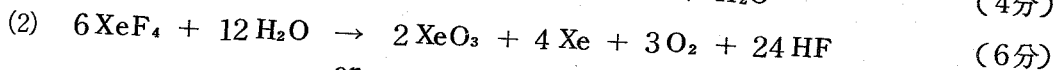
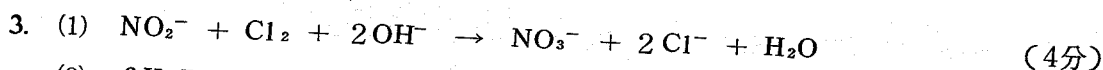
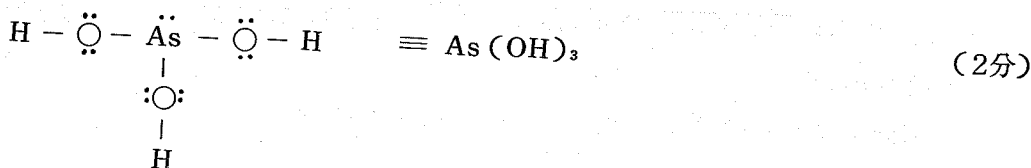
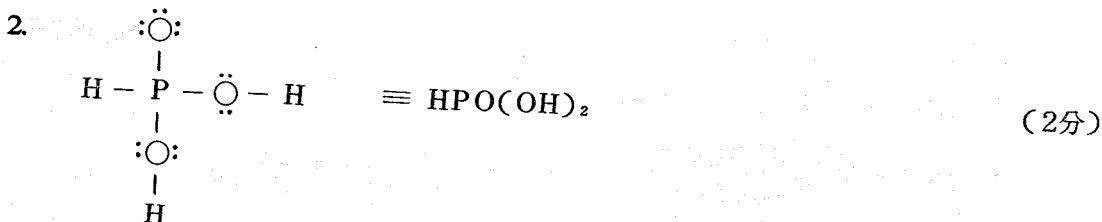


試問在陽極產生的是 I_2 ？或是 O_2 ？

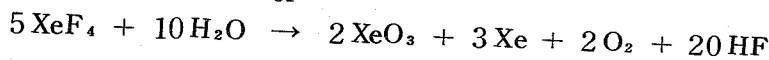
- (2) 試寫在陰極發生的半反應方程式。
- (3) 一般使用汞極電解槽會造成水銀污染，所以多以石棉板隔膜電解槽，但是此法卻會造成產品的污染，亦即在產品中出現一些次氯酸鹽的副產物。試以離子方程式表示次氯酸鹽的生成。
- (4) 電解一段時間後，在陰極產生了 890 毫升的氫氣，壓力為 752 mmHg，當時溫度為 20°C ，試問此時溶液中 Ca^{2+} ， I^- 的濃度 (M)？(水在 20°C 時，蒸氣壓為 18 mmHg)

參考解答

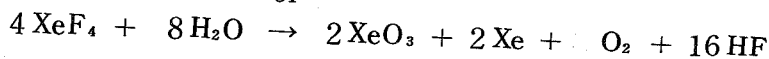
1. (1) $13.6 \times 2^2 = 54.4\text{ eV}$ (2分)
- (2) Li 的第一游離能較小 (5.4 eV)，因其在 2S 軌域的電子較易脫離。
第二游離能和第一游離能的差異很大，是因為第一游離能是主量子數 $n=2$ ，第二游離能是由 $n=1$ 的電子被脫離。
第三游離能可以用波爾電子軌道解釋。 (4分)
- (3) 以荷電荷解釋： H^- ， He ， Li^{2+} 的電子組態相同，均為 $1s^2$ 。但荷電荷分別為 1, 2, 3。因此其大小為 $\text{H}^- > \text{He} > \text{Li}^+$ 。 (4分)



or



or



4. (1) 0.7808 (4分)

(2) $760 \times 0.7808 = 593.4 \text{ mmHg}$ (2分)

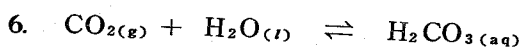
(3) $9.11 \times 10^{-6} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}}} \div \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (4\text{分})$

重量莫耳濃度 = $\frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} \times \frac{1000}{18} = 9.11 \times 10^{-6} \times \frac{1000}{18} = 5.06 \times 10^{-4} \text{ m}$

5. (1) $PV = nRT = \frac{W}{M}RT, \quad PM = \frac{W}{V}RT, \quad PM = DRT$

$\therefore D = \frac{P}{RT} M \quad \text{故} \quad k = \frac{P}{RT} \quad (4\text{分})$

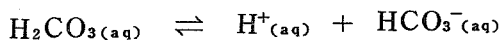
(2) 標準狀況下, $k = \frac{1}{0.082 \times 273} = 0.0446 \text{ 莫耳/升} \quad (4\text{分})$



$K = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{P_{\text{CO}_2}} = 3.5 \times 10^{-2} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{0.00033}$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = 1.16 \times 10^{-5} \text{ M}$$

(至此給6分)



$$4.3 \times 10^{-7} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{x}{1.16 \times 10^{-5} - x} \div \frac{x^2}{1.16 \times 10^{-5}}$$

$$x = [\text{H}^+] = \sqrt{1.16 \times 10^{-5} \times 4.3 \times 10^{-7}} = 2.23 \times 10^{-6} \text{ M} \quad (\text{至此給12分})$$

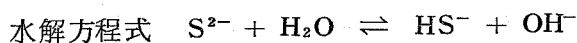
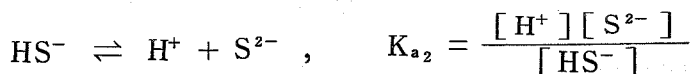
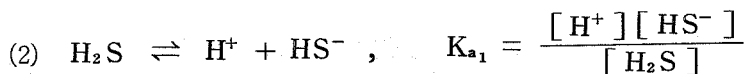
$$\text{pH 值} = 5.65$$

(14分)

$$7. (1) K_{\text{sp}} = 1.0 \times 10^{-28} = [\text{Pb}^{2+}][\text{S}^{2-}] = [\text{Pb}^{2+}]^2$$

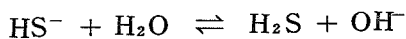
$$\therefore [\text{Pb}^{2+}] = 1 \times 10^{-14} \text{ M}$$

(4分)



S^{2-} 的水解平衡常數:

$$K = \frac{[\text{HS}^-][\text{OH}^-]}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{K_W}{K_{a2}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{3 \times 10^{-13}} = 3.3 \times 10^{-2} \quad (3\text{分})$$



HS^- 的水解平衡常數:

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{S}][\text{OH}^-]}{[\text{HS}^-]} = \frac{K_W}{K_{a1}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-7}} = 1.0 \times 10^{-7} \quad (3\text{分})$$

$$(3) [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_W = 1 \times 10^{-14}$$

$$[\text{H}^+]^2 = 1 \times 10^{-14}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{由於 } [\text{Pb}^{2+}] = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}] \dots\dots\dots \textcircled{1}$$

$$[\text{Pb}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 1 \times 10^{-28}$$

$$\frac{[\text{HS}^-][\text{OH}^-]}{[\text{S}^{2-}]} = 3.3 \times 10^{-2}, \quad [\text{HS}^-] = 3.3 \times 10^5 [\text{S}^{2-}]$$

$$\frac{[\text{H}_2\text{S}][\text{OH}^-]}{[\text{HS}^-]} = 1.0 \times 10^{-7}, \quad [\text{H}_2\text{S}] = [\text{HS}^-]$$

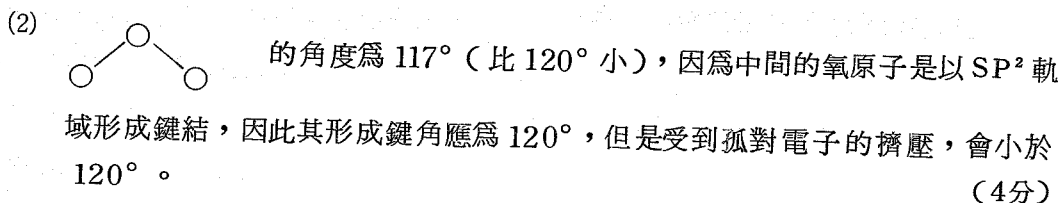
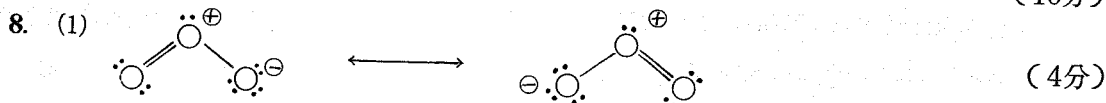
$$\therefore [\text{H}_2\text{S}] = 3.3 \times 10^5 [\text{S}^{2-}]$$

$$\begin{aligned} \text{由① } [\text{Pb}^{2+}] &= [\text{S}^{2-}] + 3.3 \times 10^5 [\text{S}^{2-}] + 3.3 \times 10^5 [\text{S}^{2-}] \\ &= 6.6 \times 10^5 [\text{S}^{2-}] \end{aligned}$$

$$\therefore [\text{S}^{2-}] = 1.5 \times 10^{-6} [\text{Pb}^{2+}] \quad \text{代入 } K_{\text{sp}}$$

$$1.5 \times 10^{-6} [\text{Pb}^{2+}] = 1 \times 10^{-28}$$

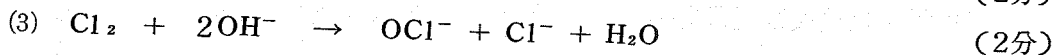
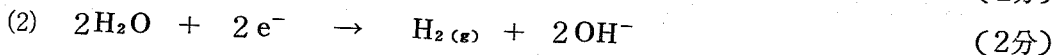
$$\therefore [\text{Pb}^{2+}] = 8 \times 10^{-12} \text{ M (溶解度)} \quad (10\text{分})$$



(3) 催化劑。 (2分)

(4) 因為這個反應須要氧原子, 而氧原子的濃度很小, 因此這個反應並不容易進行。 (4分)

9. (1) I_2 (2分)



(4) 電解過程中, $[\text{Ca}^{2+}]$ 保持不變, $\therefore [\text{Ca}^{2+}]$ 仍為 0.15 M

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0.15 \text{ M} \quad [\text{I}^-] = 0.208 \text{ M}$$

$$\frac{752}{760} \times 0.890 = n \times 0.082 \times 293, \quad n = 0.0366 \text{ 莫耳 } \text{H}_2$$

$$\text{電子莫耳數} = 2 \times 0.0366 = 0.0732 \text{ 莫耳}$$

$$\text{消耗 } \text{I}^- \text{ 莫耳數} = 0.0732$$

$$\text{原有 } \text{I}^- = 0.15 \times 0.8 \times 2 = 0.24 \text{ 莫耳}$$

$$\text{剩下 } \text{I}^- = 0.24 - 0.0732 = 0.1668 \text{ 莫耳}$$

$$\therefore [\text{I}^-] = \frac{0.1668}{0.8} = 0.208 \text{ M} \quad (2\text{分})$$

(III) 分析化學

1. 已知 0.1 M NH_3 水溶液的 pH 值為 11.13，試求此溶液的 $[\text{OH}^-]$ 、解離度 (α) 與解離常數 (K_b)。(20分)
2. 試求 $63.3\text{ ppm K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (式量 = 329.3 克) 溶液中的 K^+ 體積莫耳濃度。(10分)
3. 混合 200 mL 的 $0.0100\text{ M Ba}(\text{NO}_3)_2$ 與 100 mL 的 0.100 M NaIO_3 ，試求該溶液中 $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ 的溶解度。(已知 $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ 的 K_{sp} 為 1.57×10^{-9}) (20分)
4. 已知一溶液可能含有銅、鋇、鈣、鎂、鉀等離子。當溶液加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 後，產生白色沉澱；經鹽酸溶解後以焰色分析，火焰呈綠色。澄清無色的濾液，若加入 $\text{NH}_3(aq)$ 及 Na_2HPO_4 ，亦產生白色沉澱物；若加入 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 則無沉澱。白色的磷酸沉澱物經分離後可溶解於 HCl 溶液。
若將此一溶解液加入 8N NaOH 以及 $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ 後，則產生藍色沉澱。其次，如果將磷酸鹽之濾液經鹽酸消化後，再以焰色試驗法分析，僅得到鈉離子之焰色反應。試問此一未知溶液含有那些金屬離子？(20分)
5. 試求 50.00 mL 的 0.1000 M AcOH ($K_a = 1.75 \times 10^{-5}$)，加入 0.1000 M 的 NaOH 10 mL 時溶液的 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 。(20分)
6. 將鋇離子以硫酸鋇沉澱的方式來定量鋇時，若有其他鋇鹽如氯化鋇或硝酸鋇共同沉澱於其上，則有可能使分析結果產生誤差。試問其誤差為正誤差（分析值比實際值高）或負誤差（分析值比實際值低）並說明其理由。(10分)
(原子量 $\text{Ba} = 137.3$, $\text{Cl} = 35.5$, $\text{S} = 32.07$, $\text{O} = 16.00$, $\text{N} = 14.01$)

參考解答

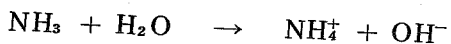
1. 因為水溶液的 pH 值為 11.13

$$\text{所以 } [\text{H}^+] = 10^{-11.13}\text{ M}$$

$$\text{所以 } [\text{OH}^-] = 10^{-2.87}\text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = 1.35 \times 10^{-3}\text{ M} \cdots \cdots (1)$$

假設解離度為 α ，並且



0.1

$$\begin{array}{ccc} -0.1\alpha & 0.1\alpha & 0.1\alpha \\ \hline (0.1-0.1\alpha) & 0.1\alpha & 0.1\alpha \end{array}$$

已知 $[\text{OH}^-] = 1.35 \times 10^{-3} \text{ M} = 0.1\alpha$

所以 $\alpha = 1.35 \times 10^{-2}$ (2)

因此 $K_b = [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]/[\text{NH}_3] = (0.1\alpha)^2/0.1(1-\alpha)$
 $= 1.82 \times 10^{-5}$ (3)

(20分)

2. 已知 $63.3 \text{ ppm} = 63.3 \text{ mg/L}$ ，而且 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 之式量 $= 329.3 \text{ g}$

所以 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 之體積莫耳濃度為

$$(63.3 \times 10^{-3} \text{ g/L}) / (329.3 \text{ g/mol}) = 1.92 \times 10^{-4} \text{ mol/L (或M)}$$

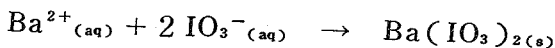
假設 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 完全解離

所以 $[\text{K}^+] = 3 \times 1.92 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

$$= 5.77 \times 10^{-4} \text{ mol/L (或M)} \dots \text{answer}$$

(10分)

3. 假設 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 與 NaIO_3 在水中完全解離，並產生下列沉澱反應

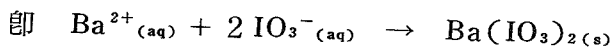


已知 Ba^{2+} 與 IO_3^- 之起始濃度因稀釋而成為 m

$$F_{\text{Ba}} = 0.01 \text{ M} \times 200 \text{ mL} / 300 \text{ mL} = 6.67 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$F_{\text{IO}_3} = 0.1 \text{ M} \times 100 \text{ mL} / 300 \text{ mL} = 3.33 \times 10^{-2} \text{ M}$$

假設 Ba^{2+} 被 IO_3^- 完全沉澱，並由 $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ 解離得 $y \text{ M Ba}^{2+}$ 與 $2y \text{ M 的 IO}_3^-$ ，



$$6.67 \times 10^{-3} \quad 3.33 \times 10^{-2}$$

$$-6.67 \times 10^{-3} \quad -2 \times 6.67 \times 10^{-3}$$

$$+y \quad +2y$$

$$\begin{array}{ccc} y & (2.0 \times 10^{-2} + 2y) \end{array}$$

所以

$$K_{sp} = y(2.0 \times 10^{-2} + 2y)^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

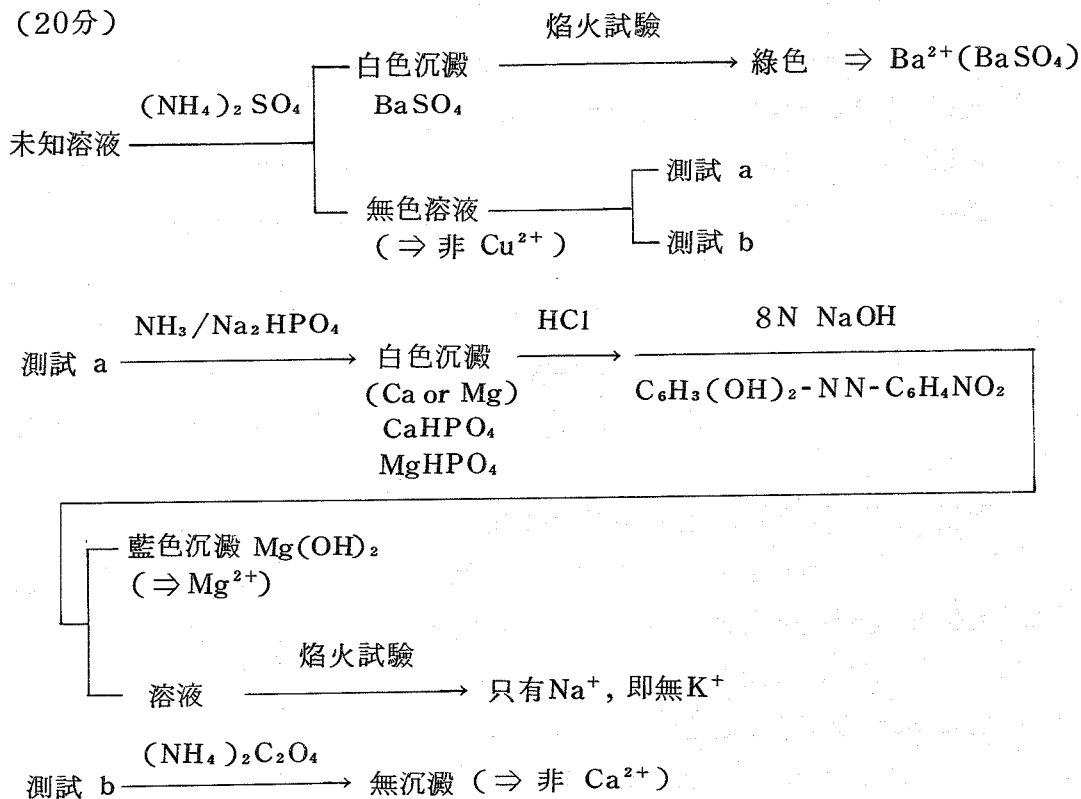
假設 $y \ll 2.0 \times 10^{-2} \text{ M}$

所以 $1.57 \times 10^{-9} = y (2.0 \times 10^{-2})^2$

$y = 3.9 \times 10^{-6} \text{ M}$

(20分)

4. (20分)



此未知溶液只含 Ba^{2+} 及 Mg^{2+} 。

5. (20分)

假設酸鹼反應總體積為 60.00 mL，則 AcOH 與 NaOH 的起始濃度各為

$F_{\text{AcOH}} = 0.1 \text{ M} \times 5/6 = 8.33 \times 10^{-2} \text{ M}$

$F_{\text{NaOH}} = 0.1 \text{ M} \times 5/6 = 1.67 \times 10^{-2} \text{ M}$

(5分)

假設 NaOH 完全反應，並由 AcOH 解離 $y \text{ M}$ 以達成平衡，則



8.33×10^{-2}

-1.67×10^{-2}

1.67×10^{-2}

$-y$

y

y

$(6.67 \times 10^{-2} - y)$

$(1.67 \times 10^{-2} + y)$

y

(5分)

因爲

$$K_a = [\text{AcO}^-][\text{H}^+]/[\text{AcOH}]$$

$$= (1.67 \times 10^{-2} + y)y / (6.67 \times 10^{-2} - y) \quad (5\text{分})$$

假設 $y \ll 1.67 \times 10^{-2} \text{ M}$

$$1.75 \times 10^{-5} = y \cdot 1.67 \times 10^{-2} / 6.67 \times 10^{-2}$$

$$y = 7 \times 10^{-5} \text{ M} \dots\dots\dots \text{Answer} \quad (5\text{分})$$

6. (10分)

已知硫酸鋇、氯化鋇與硝酸鋇之式量各爲

$$FW_{\text{BaCl}_2} = 208.3$$

$$FW_{\text{BaSO}_4} = 233.3$$

$$FW_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2} = 261.3$$

$$\text{即 } FW_{\text{BaCl}_2} < FW_{\text{BaSO}_4} < FW_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2} \quad (5\text{分})$$

因爲鋇離子的重量係決定於硫酸鋇沉澱物重量 $Wt(\text{BaSO}_4)$ ，即

$$Wt(\text{Ba}) = Wt(\text{BaSO}_4) \times (FW_{\text{Ba}} / FW_{\text{BaSO}_4}) \quad (5\text{分})$$

所以當鋇以氯化鋇共同沉澱時，因重量較輕，將產生負誤差（分析值比實際值低）；

若以硝酸鋇共同沉澱時，將因重量較重，而產生正誤差（分析值比實際值高）。

(IV) 有機化學

1. 乙醇和二甲醚的分子式都是 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 對此二化合物回答下列問題：（30分）

- 兩者之間的關係叫做什麼？
- 何者沸點較高？爲什麼？
- 兩者是否能互溶？爲什麼？
- 從廣義上來看，乙醇是酸或鹼？爲什麼？試列出反應式說明之？
- 對二甲醚回答(D)的問題？
- 寫出乙醇及二甲醚燃燒的反應式。兩者燃燒熱是否相等？如果不相等，相差多少？試利用下列平均鍵能算算看：（乙醇的莫耳汽化熱是 40 KJ/mol ，二甲醚在常溫時是氣體）

$$\text{平均鍵能：C-H} = 414 \text{ KJ/mol}, \quad \text{C-C} = 360 \text{ KJ/mol}$$

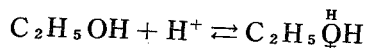
$$\text{C-O} = 360 \text{ KJ/mol}, \quad \text{O-H} = 464 \text{ KJ/mol}$$

$$\text{O} = \text{O}(\text{O}_2) = 497 \text{ KJ/mol}, \quad \text{C} = \text{O}(\text{CO}_2) = 803 \text{ KJ/mol}$$

2. 取某蛋白質溶液 10 mL，將其中的氮完全轉變成氨，並使氨吸收於 0.25 M 的硫酸 20 mL 中。在此溶液中加適當的指示劑，以 0.5 N 氫氧化鈉滴定时，用去 5.0 mL。試回答下列問題： (20 分)
- (A) 所生成的氨重量多少毫克？
- (B) 設此蛋白質含氮 16%，蛋白質溶液的比重為 1.06，試求此蛋白質溶液的重量百分率濃度？
3. 有三種酯甲、乙、丙，具有同一分子式 $C_5H_{10}O_2$ 試以此回答下列問題： (20 分)
- (原子量：C = 12，H = 1，O = 16)
- (A) 取酯甲經水解（酯化的逆反應）所得的酸 0.264 g，以 0.1 M 的氫氧化鈉中和時，用去 30.00 mL，酯甲的示性式是什麼？
- (B) 取酯乙水解所得的醇丁 0.23 g，加入金屬鈉時，產生氫氣 56.00 mL (25°C，1 大氣壓時)。酯乙的示性式是什麼？
- (C) 水解酯丙，得乙酸和醇戊。醇戊以酸性二鉻酸鉀水溶液氧化所得化合物已，不呈酸性，也不呈銀鏡反應。酯丙的示性式是什麼？醇戊及化合物已是什麼？
4. 試寫出下列各反應的化學方程式： (10 分)
- (A) 天然氣的燃燒
- (B) 用甘油製造硝化甘油
- (C) 甲烷加氯氣照光或加熱
- (D) 乙醇與乙酸反應
5. 為何有機物的種類已超過百萬種以上？試述之？ (10 分)
6. 清潔劑有幾種？其成分如何？（以化學式表示之）其去污洗滌作用的模型如何？試繪圖說明之。 (10 分)

參考解答

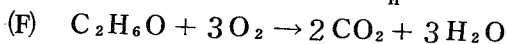
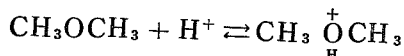
1. 答：
- (A) 同分異構物。 (3 分)
- (B) 乙醇，因醇分子間有氫鍵，二甲醚沒有。 (3 分)
- (C) 可互溶，二甲醚可接受乙醇的氫鍵。 (3 分)
- (D) 乙醇是酸也是鹼。 (6 分)
- $2 C_2H_5OH + 2 Na \rightarrow 2 C_2H_5ONa + H_2$ 乙醇是酸。



乙醇是鹼。

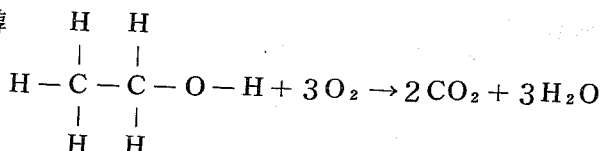
(E) 二甲醚只是鹼，不是酸。

(3分)



(2分)

乙醇



鍵能

$$5 \text{ C}-\text{H} = 414 \times 5 = 2070 \text{ KJ}$$

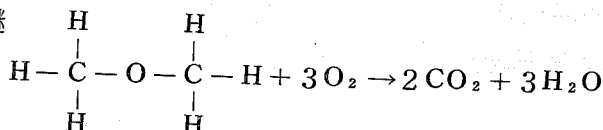
$$\text{C}-\text{C} = 360$$

$$\text{C}-\text{O} = 360$$

$$\text{O}-\text{H} = 464$$

$$3254 \text{ KJ}$$

二甲醚



(3分)

鍵能

$$6 \text{ C}-\text{H} = 414 \times 6 = 2484 \text{ KJ}$$

$$2 \text{ C}-\text{O} = 360 \times 2 = 720$$

$$3204$$

3O_2 ， 2CO_2 ， $3\text{H}_2\text{O}$ 的鍵能在兩者反應過程均相同

(3分)

乙醇鍵斷裂多吸收 $3254 - 3204 = 50 \text{ KJ/mol}$

(2分)

而且乙醇尚須要氣化熱

$$40 \text{ KJ/mol}$$

故乙醇燃燒熱少 $40 + 50 = 90 \text{ KJ/mol}$

(2分)

2. 答：

(A) 設所生成 NH_3 為 $x \text{ meq}$ 。

$$\text{則 } x + 0.5 \times 5.0 = 0.5 \times 20 \quad x = 7.5 \text{ meq.}$$

(4分)

$$\text{NH}_3 \text{重} = 17 \text{ mg/meq} \times 7.5 \text{ meq} = 127.5 \text{ mg.}$$

(6分)

(B) 設蛋白質重量為 $y \text{ mg}$

則含氮量為 $0.16 y \text{ mg}$

$$\text{由(A) 含氮量} = 127.5 \text{ mg} \times \frac{14}{17} = 0.16 y \text{ mg}$$

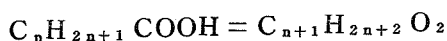
$$\therefore y = 656.3 \text{ (mg)} \quad (4 \text{ 分})$$

$$\text{故蛋白質百分率濃度} = \frac{0.6563 \text{ g}}{1.06 \text{ g/mL} \times 10 \text{ mL}} \times 100\% = 6.19\% \quad (6 \text{ 分})$$

3. 答：

(A) 設酸的分子量為 M

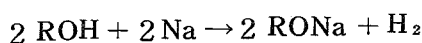
$$\text{則 } \frac{0.264 \text{ g}}{M \text{ g/mol}} = 0.10 \text{ mol/L} \times 0.030 \text{ L} \quad \therefore M = 88$$



$$12(n+1) + 2n+2 + 16 \times 2 = 14n + 46 = 88 \quad \therefore n = 3$$

酸是 C_3H_7COOH ，酯甲是 $C_3H_7COOCH_3$ (8 分)

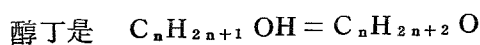
(B) 設醇丁為 ROH ，分子量為 M



2 Mg 醇丁可產生氫 22.4 L

則醇丁的莫耳數為氫莫耳數的兩倍

$$\text{故 } \frac{0.23 \text{ g}}{M \text{ g/mol}} = 2 \times \frac{0.05600 \text{ L}}{22.4 \text{ L/mol}} \quad \therefore M = 46$$



$$12 \times n + 2n + 2 + 16 = 46 \quad \therefore n = 2$$

醇丁是 C_2H_5OH

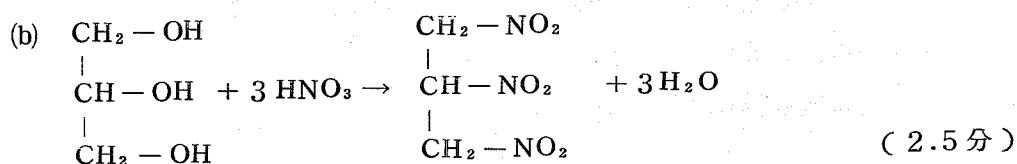
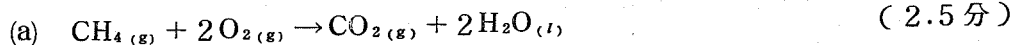
故酯乙為 $C_2H_5COOC_2H_5$ (6 分)

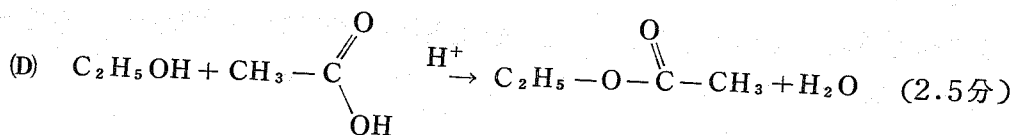
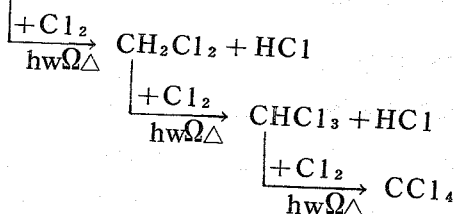
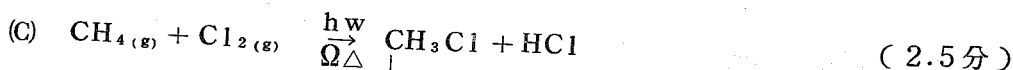
(C) 酯丙是 $CH_3COOC_3H_7$ ，產生的醇戊，氧化後不呈酸性，而不呈銀鏡反應，

故化合物已是丙酮 (CH_3COCH_3)，醇戊是二級醇 2-丙醇 $CH_3CHOHCH_3$

(6 分)

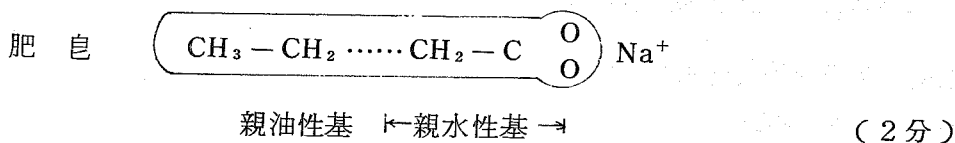
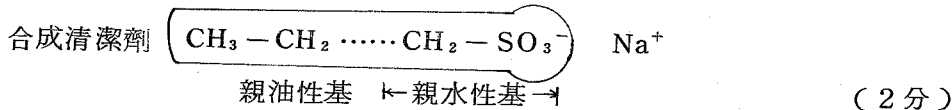
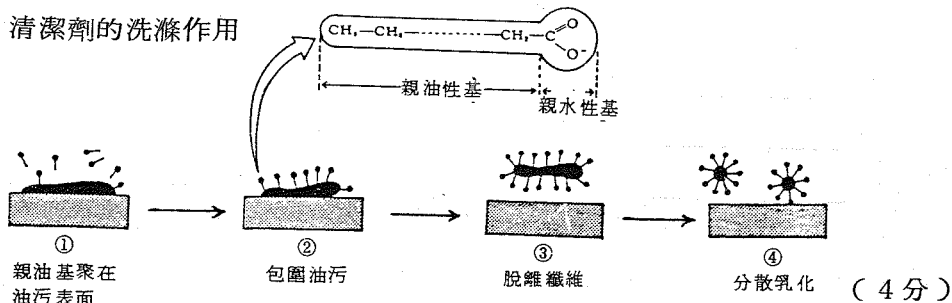
4. 答：





5. 答：因為碳原子不僅能自相以單鍵、雙鍵或參鍵自相連結而蔓延擴大，又能與許多其他元素結合；碳原子能夠形成多個原子之長鏈，亦可成各種大小環型的結構，另外鏈與環又可有支鏈與交叉鏈。各碳原子間本身結合或與其他原子的結合常會因結合排列狀態以及相關位置、組態的不同而生成化學與物理性質不同的異構物，因此有機物的種類當然就龐大不可限量。 (10分)
6. 答：清潔劑重要是指肥皂和合成清潔劑(2分)。清潔劑成分大多是由一個非極性的長鏈狀碳氫化合物和長鏈的一端連結一個帶有電荷之原子團的鹽類。肥皂的通式為 $\text{R}-\text{COO}^-\text{Na}^+$ ，(R含有12-20個碳原子)。合成清潔劑則為長鏈醇類轉變製成之烷基硫酸鹽類(如 $n-\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CH}_2\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$)。

清潔劑的洗滌作用

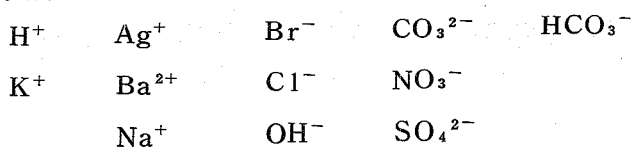


參、實作測驗及講評

實驗部分包括實作一「未知溶液的分析」與實作二「原子量的測定」，前者純屬定性分析，後者由測定金屬的比重以及其與酸的作用，測定所產生氫氣的量（體積）以求未知試樣（金屬）的原子量。這兩個實作題均屬綜合性的實驗題目，除了考驗學生的實驗技巧之外，很重視學生自行設計實驗的能力。兩個實驗的成績，學生的表現落差很大，有不少學生得滿分或幾近滿分的，但也有學生表現非常不理想。在閒談時，有的學生坦白地說，在學校從未做過實驗。學生的表現請參考「決賽成績表」。

實作一：未知溶液的分析

桌上有 12 支點滴用吸管（編號 1 ~ 12），其中有一支為酚酞指示劑（0.2 % 的酒精溶液），其餘 11 支為各種化合物的 0.1 % 水溶液，含有下列離子：



試著只使用桌上的器材，一一分辨之。

問題一、寫出未知溶液中，化合物的化學式（酚酞寫中文名稱即可）。 (92 分)

答：陽離子 陰離子 陽離子 陰離子 陽離子 陰離子

- | | | |
|-----------|-----------|-----------|
| 1. _____ | 2. _____ | 3. _____ |
| 4. _____ | 5. _____ | 6. _____ |
| 7. _____ | 8. _____ | 9. _____ |
| 10. _____ | 11. _____ | 12. _____ |

以上每寫對一離子得 4 分，答錯倒扣 1 分。

問題二、寫出你找尋未知溶液 3、4、5 的方法。 (18 分)

答：

實作二：原子量的測定

目的：利用化學反應求出金屬的原子量

藥品：6 N HCl

未知金屬 3 g (可能為 Zn, Mg, Al, Fe 中的一種)

儀器：250mL 錐形瓶，500mL 錐形瓶，600mL 燒杯，玻璃瓶，橡皮管，鐵夾，溫度計，量筒 10 mL，50 mL，100 mL 各一個，秤量紙，刮勺一支，玻璃彎管，玻璃滴管。

實驗過程及裝置(參考用)：

1. 按圖裝置儀器，B 瓶與 D 杯中裝水，高度如圖所示，仔細檢查橡皮管是否有破裂之處。檢查完成後，使 C 橡皮管充滿水，用鐵夾夾緊。
2. 鬆開鐵夾，使 B 瓶與 D 杯的水可由水面高度的調節而能來回流動，且使 C 管一直充滿水。
3. 將 A 瓶的塞子打開，加入 1.38 克的 NaNO_2 和 50 mL 的水。
4. 用一張乾淨的秤重紙在天平上秤取 1.5 克的胺基磺酸 (HSO_3NH_2)。

實驗裝置如圖：

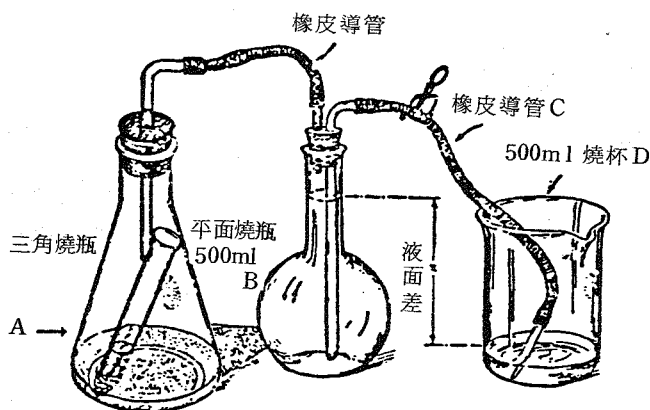


圖 3-1 氮氣之莫耳體積測定

5. 小玻璃瓶洗淨乾燥後，秤重秤到 0.01 克。將量好的 HSO_3NH_2 倒入其中，再秤其重量。輕輕將小瓶放入 A 瓶中，使小瓶斜靠於 A 瓶壁，切勿使 NaNO_2 溶液流入，放妥後將塞子塞緊。
6. 調節 B 瓶與 D 杯中的水面，達到水平後表示 A、B 二瓶中的壓力與大氣壓力相同，此時將 C 夾夾緊，並將燒杯中的水倒掉。
7. 將 A 瓶傾斜，瓶中的 NaNO_2 即可與 HSO_3NH_2 混合立刻將 C 夾鬆開。混合後立即可觀察到有氮氣之產生。繼續輕輕搖動 A 瓶，2 至 3 分鐘後反應即可完成。此反應係放熱反應，故須等五分鐘，待溫度下降後才調節其壓力。調整燒杯 D 與 B 瓶內的水在同一平面後，再將夾子夾緊，讀出此時溫度。

8. 取下D杯，用量筒量取D瓶內之水量，即可算出氮氣所佔之體積。

金屬	Zn	Mg	Al	Fe
比重	7.14	1.74	2.70	7.86

問題：

1. 該未知金屬為何種金屬？並測出其比重為若干？
2. 請寫出您所設計的實驗步驟及藥品的用量？
3. 請決定該金屬的原子量為多少？

參考解答及講評

實作一：未知溶液的分析講評

問題一的12種化合物名稱如下：

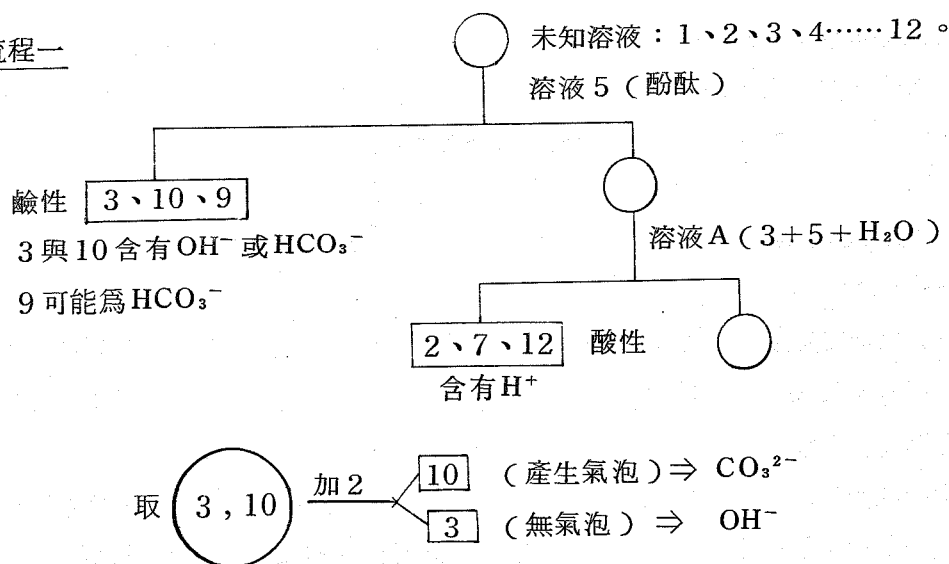
- | | | | |
|----------|----------|----------|---------|
| (1) 溴化鈉 | (2) 鹽酸 | (3) 氫氧化鈉 | (4) 硝酸銀 |
| (5) 酚酞 | (6) 氯化鋇 | (7) 硫酸 | (8) 氯化鉀 |
| (9) 碳酸氫鈉 | (10) 碳酸鉀 | (11) 硫酸鈉 | (12) 鹽酸 |

問題二、找尋未知溶液的方法很多，以下僅舉其中之一例供作參考：

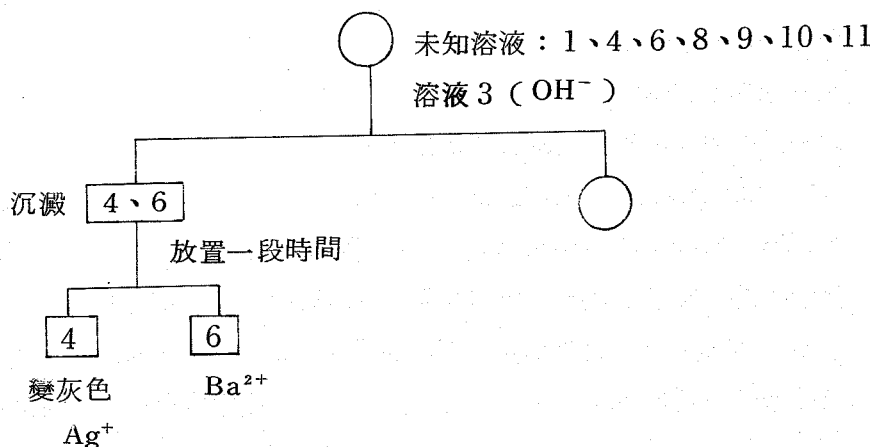
1. 將未知溶液各滴1滴於紙上，其中只有5號的那一滴立即擴散，其餘均成小水珠，因試題曾提示只有酚酞指示劑的那一支為酒精溶液，其餘11支均為水溶液。
2. 以5號的試劑滴在上列各滴上，結果3號與10號呈紅色，而9號呈淡粉紅色，可推論3號與10號為鹼性溶液，含有 OH^- 或 CO_3^{2-} ，而9號可能是 HCO_3^- 。
3. 自行配製備用溶液：取3號與5號兩種溶液各兩滴，並加蒸餾水6滴，混合均勻得粉紅色溶液（定名A），吸入於備用的吸管。
4. 在上列各滴（除了3、5、9、與10號之外），滴上A溶液1滴，混合均勻，則見2、7、12號等3種試劑，可以褪溶液A的粉紅色，可推論這三種試劑為酸性溶液（如流程一）。
5. 在未知溶液1、4、6、8、9、10、11號的溶液各1滴上，分別滴下3號溶液1滴，結果4與6號的溶液產生沉澱。由題意所給的五種陽離子（ H^+ 、 K^+ 、 Ag^+ 、 Na^+ 、 Ba^{2+} ）中，能與 OH^- 產生沉澱的只有 Ag^+ 與 Ba^{2+} 。將沉澱靜置一段時間後，4號的沉澱變成灰色，6號的仍為白色沉澱，因此認為4號含有 Ag^+ ，而6號含有 Ba^{2+} （如流程二）。

6. 取未知溶液 1、2、6、7、8、11、12 各 1 滴分別置於點滴盤（塑膠袋內有黑色紙的一面）上，然後在其上各滴下 4 號溶液 Ag^+ 各 1 滴，結果 1 號溶液產生淡黃色沉澱，表示含有 Br^- 。另外 2、6、8、12 等號溶液產生白色沉澱（如流程三所示），表示含有 Cl^- 離子。因由流程一知道 2 與 12 為酸性溶液，故可以認為 2 與 12 均為 HCl 溶液，而 6 號為 BaCl_2 溶液（由流程二知道 6 號溶液的陽離子為 Ba^{2+} ）。
7. 分別取未知溶液各 1 滴置於點滴盤上，各滴下 BaCl_2 （6 號）溶液 1 滴，結果 7、10、11 號溶液均產生白色沉澱可能為 BaSO_4 或 BaCO_3 。因已知 7 號為酸性溶液（流程一），所以可推想 7 號溶液為 H_2SO_4 （流程四）。
8. 取未知溶液 9、10、11 各 1 滴，分開置於點滴盤上。在各滴上加 2 號溶液（ HCl ）1 滴後，靜置一段時間，再觀察，結果 9 號產生氣泡相當多，10 號產生氣泡較少，而不見 11 號溶液有何氣泡產生，因此認為 9 號為 HCO_3^- ，10 號為 CO_3^{2-} ，而 11 號則為 SO_4^{2-} （流程五）。
9. 至此未知溶液中，其陽離子尚未認定者有 1、3、8、9、10、11 等 6 種溶液。以鉑絲做各溶液的焰色試驗，結果 1、3、9、11 為 Na^+ ，而 8 與 10 號溶液為 K^+ 。因此配合流程一至五的結果，可以推想 1、3、9、11 號溶液分別為 NaBr 、 NaOH 、 NaHCO_3 、 Na_2SO_4 ，而 8 與 10 號溶液分別為 KCl 與 K_2CO_3 。
10. 溶液 4 的陽離子為 Ag^+ ，而因其為中性溶液故陰離子不是 OH^- ，也不是鹵素離子（ Br^- 或 Cl^- ）。另外溶液 4 既不與酸產生氣泡，又不與 Ba^{2+} 產生沉澱，故其陰離子不是 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、或 SO_4^{2-} 。從題意所給的 7 種陰離子中，除去上舉 6 種陰離子後，只剩下 NO_3^- 一種，因此可推論溶液 4 為 AgNO_3 。
11. 以上所述係「認定」12 種未知溶液的方法之一，所得結果應該再經「確認」。例如 6 號溶液的焰色與 Na^+ 或 K^+ 有明顯的不同，從題意的陽離子中，可以認定其為 Ba^{2+} ，而溶液 6 與溶液 4 反應產生白色沉澱（ AgCl ），因此可以確認溶液 6 為 BaCl_2 。

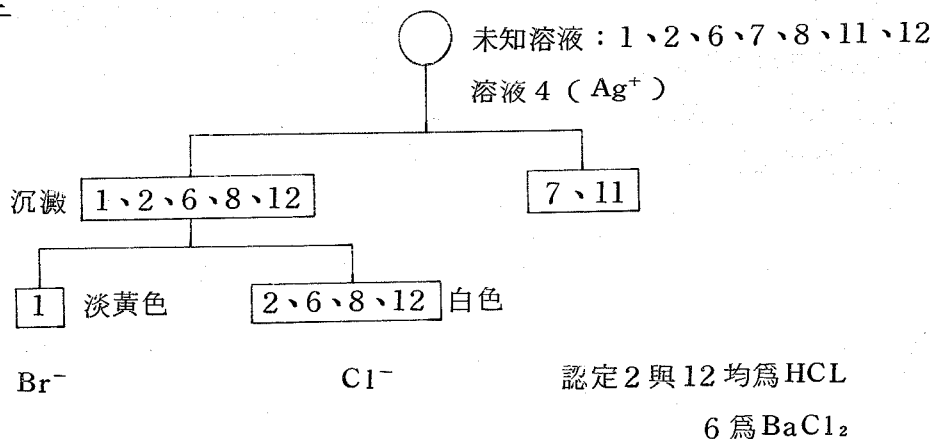
流程一



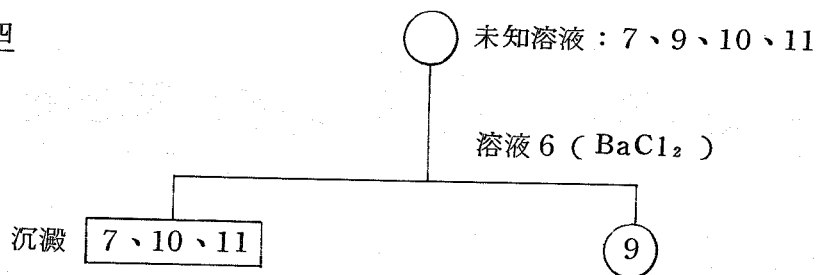
流程二



流程三



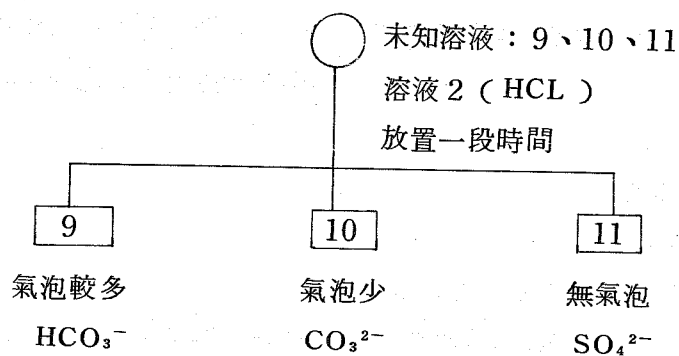
流程四



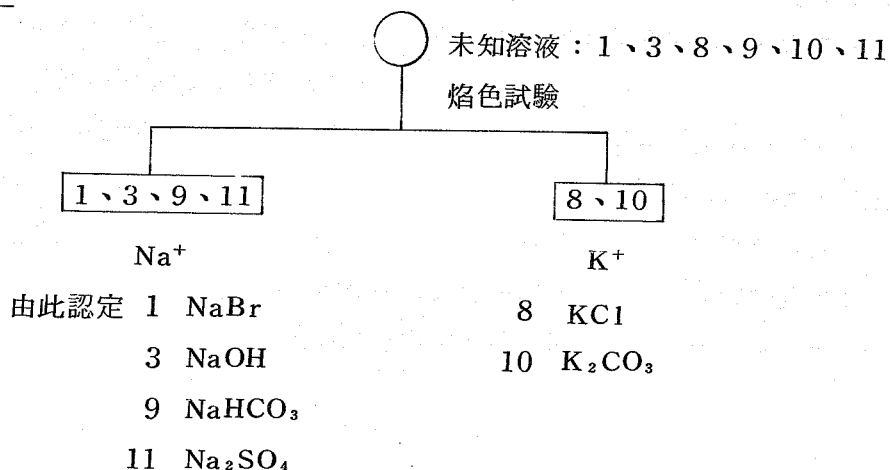
7 → BaSO_4 ⇒ 認定溶液 7 為 H_2SO_4

$\left. \begin{matrix} 10 \\ 11 \end{matrix} \right\} \rightarrow \begin{cases} \text{BaSO}_4 \\ \text{BaCO}_3 \end{cases}$ (由流程一，知 7 為酸性溶液)

流程五



流程六



(未完待續)