

第二十八屆國際化學奧林匹亞競賽

理論試題

莫斯科 1996 星期四 七月十八日

作答指導：

將你的姓名及個人編號寫在答案紙上的右上角。

監考員說 "START" 後才可開始。

你有 5 小時的解題及作答時間。在監考員喊 "STOP" 後，馬上停止，並交回你的答案卷。

答案需寫在指定的位置上，否則不予計分。絕對禁止在答案紙背面作答。若你需要額外的紙張書寫，可向監考員索取。

只能使用大會發的筆作答。

第一題 (8 分)

立體結構規律的烯類碳氫化合物所形成的聚合物在工業上有很重要的地位。一些非直線形的較大的陽離子因可以攻擊碳碳雙鍵，所以可做為催化劑。

陰離子 AlCl_4^- 的電荷是均勻分佈的，所以可將整個化合物看成是一大的陰離子。因為工業界對催化劑的需求甚大，所以化學家們研究了一些具有 A-B 型式的化合物，其中 A 是碲 (Te)，B 是 $(\text{TeCl}_4 + 4 \text{AlCl}_3)$ ，B 也可看成是 Te^{4+} 的氯化鋁鹽 $\text{Te}[\text{AlCl}_4]_4$ (雖然無法以分子的形態分離出來)。

用不同莫耳比例的 A 和 B 反應可得三種化合物 I，II，和 III。合成它們的原始莫耳比例中，A 分別佔其中 77.8%，87.5%，及 91.7% 的莫耳百分比。合成化合物 II 和 III 時，沒有任何副產物生成，但在合成化合物 I 時，每生成 2 莫耳的化合物 I 就會釋出 1 莫耳的 TeCl_4 氣體。

化合物 I 和 II 特別引人注意，它們都是粉紅帶紫色，經由導電度的研究得知它們解離後產生三個離子，同時由分子量的測定得知化合物 I 的分子量為 1126 ± 43 ，化合物 II 則是 867 ± 48 。IR 光譜中，發現此二化合物和 Te 有關的吸收都只有一個，在 133 cm^{-1} 處，可被定為是 Te-Te 的振動，因為只有 Te-Te 的振動才會在如此低能量區。 ^{27}Al NMR 光譜則顯出每一化合物各只

含一種正四面體 (tetrahedral) 配位形式的鋁，但是兩化合物的鋁的化學位移是不同的，也就是說此二化合物中的鋁是不同的。

問 1. 判斷化合物 I, II, 及 III 中 Te:Al:Cl 的最小莫耳比。

問 2. 寫出化合物 I 和 II 的分子式。

問 3. 分別寫出化合物 I 和 II 的陽離子及陰離子的分子式。

問 4. 畫出化合物 I 和 II 的陰離子之立體結構。已知化合物 I 和 II 的陽離子是一種具芳香性的無機化合物，畫出它的立體結構。

問 5. 已知 AlCl_3 是一具極高揮發性的化合物，請由此判斷化合物 I 和 II 的熱穩定度那一個較高？

問 6. 已知化合物 I 和 II 中只有一個可以經由加熱轉變成另一化合物，請寫出此熱轉換的平衡方程式。

第二題 (10 分)

在定量微量元素的含量時，測量的極限是一非常重要的數字。測量的極限會因使用方法的不同而不同。而準確度也會隨之改變。現用一個檢驗 Bi 的例子來說明。在 1927 年，德國化學家 Berg 提出一個能將 Bi 以 8-hydroxyquinolinium tetraiodobismuthate $[\text{C}_9\text{H}_6(\text{OH})\text{NH}][\text{BiI}_4]$ ($M_T = 862.7$) 的形式沈澱出來，再稱其重來定量 Bi 的方法。

問 1. (a) 畫出沈澱物中陰、陽離子的結構。

(b) 在此沈澱物中 Bi 的氧化數為何？

問 2. 假設沈澱物能夠被準確的稱重到的最小值是 50 mg，那麼 Bi 在此法中可以被準確測量到的最小值為多少 mg？

同樣的定量，Belcher 提出一個多步驟的方法，此法包含一系列的反應如下：

第一步

在 2 mL 含微量 Bi^{3+} 的酸性溶液中，加入 50 mg 的 potassium hexathiocyanatochromate(III) ($\text{K}_3[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$)，這時會形成 Bi^{3+} 化合物的沈澱。

問 3. 寫出上述反應的平衡離子反應式。

第二步

過濾上述沈澱物，再加入 10% 的 NaHCO_3 溶液 5 mL，此時原沈澱物會轉變成 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (oxobismuth carbonate) 的沈澱，同時釋出 $\text{Cr}(\text{SCN})_6^{3+}$ 離子到溶液中。

問 4. 寫出上述反應的平衡離子反應式。

第三步

將上步驟中微酸的濾液放入分液漏斗中，並加入 0.5 mL 碘在氯仿中的飽和溶液，然後劇烈的搖動，碘會氧化第二步中釋出離子之配位基並生成 ICN 和 SO_4^{2-} 。

問 5. 寫出上述反應的平衡離子反應式。

第四步

5 分鐘後，再加入 2 M 的 H_2SO_4 溶液 4 mL。酸化會導致碘分子的產生。

問 6. 寫出酸化的平衡離子反應式。

第五步

用氯仿萃取碘分子 4 次以後，將水層移到燒杯中，再加入 1 mL 的溴水，使其反應 5 分鐘。

問 7. 寫出加溴水後的平衡離子反應式。注意過量的溴會和 HCN 反應而生成 BrCN ，碘離子會被氧化成 IO_3^- 。

第六步

加入 90% 的甲酸 3mL 可將剩餘的溴水反應掉。

問 8. 寫出上述反應的平衡之離子反應式。

第七步

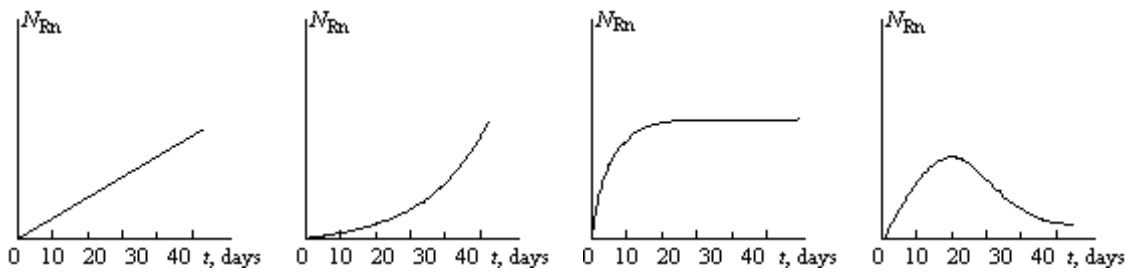
在微酸的溶液中，加入過量的 KI (1.5 g)。

問 9. 寫出加入 KI 後的平衡的離子反應式，注意，碘離子會和 BrCN 反應，如同碘離子會和 ICN 反應一樣，而生成 I_2 。

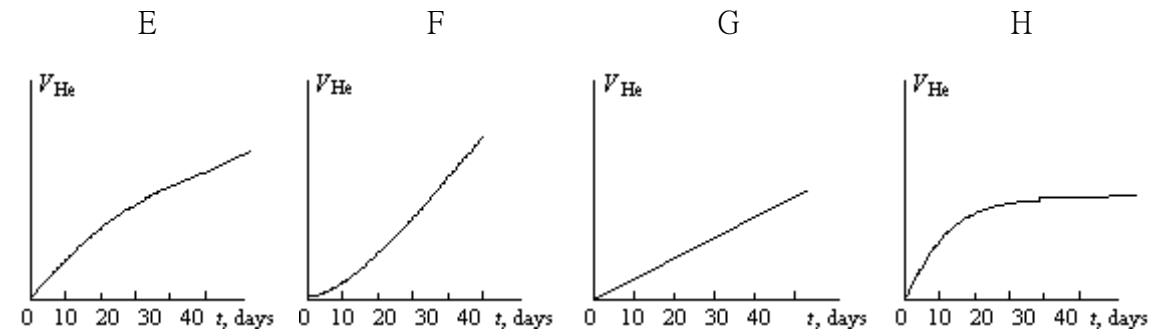
第八步

最後的溶液再用 0.00200 M 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 標準溶液來滴定。滴定結果則被用來計算原樣品中 Bi 的含量。

問 10. (a) 在此定量法中，每一莫耳的 Bi 最後會需要多少莫耳的 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 來滴定？

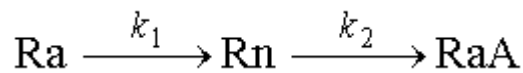


問 5. 下列哪一圖形表示氦氣體積隨時間變化的關係？



問 6. 何者表示任一核種的衰變速率常數與其半衰期 $T_{1/2}$ 的關係式。

問 7. (a) 利用下列簡化之反應式：



(其中 k_1 與 k_2 表示相關之衰變速率常數)，與子題(4)之關係圖，寫出實驗終止時的氦原子數目 N'_{Rn} 與鐳原子數目 N_{Ra} 的關係式。

(b) 利用鐳衰變速率 $\lambda = 3.42 \times 10^{10}$ - 粒子/秒克，估計 N'_{Rn} 值。

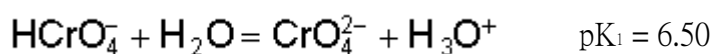
問 8. 若所有的 N'_{Rn} 都衰變成 RaD ，試問由氦氣衰變可獲得多少氦原子。

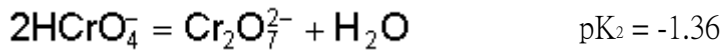
問 9. 利用上述問題之解答，計算較準確之

(a) He 原子產生的數目

(b) 亞佛加厥常數 **第四題 (8分)**

重鉻酸鉀 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 是最常用的沈澱劑之一。已知 Cr(VI) 在水溶液中的平衡為：

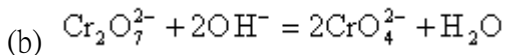
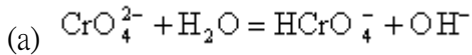




其它和 Cr(VI) 有關的平衡都可以不考慮。所有離子之活性係數都當爲 1。

問 1. 水的離子度積： $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$

估算 (a) 及 (b) 兩式的平衡常數



問 2. 將下列 (a) 至 (d) 的反應物分別加入重鉻酸鉀的水溶液中，則 1b 的平衡移動方向分別爲何？(考慮 BaCrO_4 的溶度積 (solubility product) 爲 1.2×10^{-10} ，而 BaCr_2O_7 則可溶於水)

(a) KOH

(b) HCl

(c) BaCl_2

(d) H_2O (需利用到上述四個平衡方程式)

問 3. 計算下列溶液的 pH 值。

(已知醋酸之 $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$)

(a) 0.010 M K_2CrO_4

(b) 0.010 M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

(c) 0.010 M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + 0.10 M CH_3COOH

問 4. 計算下列 (a) 及 (b) 離子在含 0.010 M 之 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 0.10 M 之 CH_3COOH 的溶液中的平衡濃度。

(a) CrO_4^{2-}

(b) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

第五題 (7 分)

電位量測與光譜量測方法可應用來決定溶液中的平衡濃度與平衡常數。

現有二溶液，**溶液 I**(經酸化後) 含 FeSO_4 與 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

溶液 II 含 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 與 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$

兩種溶液中含鐵物質的濃度具有下列關係：

$$[\text{Fe}^{2+}]_I = [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_{II} \text{ , 與}$$

$$[\text{Fe}^{3+}]_I = [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]_{II} \text{ 。}$$

利用白金電極分別測得 **溶液 I** 的電位是 0.652 V ，**溶液 II** 的電位是 0.242 V (相對於標準氫氧電極)。

溶液 II 相對於**溶液 I** 在波長 420 nm 的透光度 (transmittance) 是 10.7% ，其中光徑長是 $l=5.02 \text{ mm}$ 。假設 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ， $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ ，與 $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ 在波長 420 nm 下不吸光，而 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的莫耳吸光係數 (molar absorptivity) $=1100 \text{ L/molcm}$ 。

已知 $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ 之標準還原電位是 0.771 V 。

Nernst 方程式在 \log 對數前的係數是 0.0590 ，(在 \ln 對數前的值則是 0.0256)。

假設所有物種的活性係數 (activity coefficient) 均為 1 。

問 1. 寫出上述溶液中的 Nernst 氧化還原方程式。

(a) **溶液 I**

(b) **溶液 II** (假設**溶液 II** 中，除了含 CN 之鐵錯合物外，其餘物種皆可忽略)

問 2. Nernst 方程式中係數 0.0590 的單位為何？

問 3. 計算 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 與 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 穩定常數(stability constant) 的比值，

即 $\{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}\} / \{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}\}$ 。

問 4. 寫出下列物理現象之數值變化的範圍為何？

(a) 透光度 $T\%$

(b) 吸光度 A

問 5. 分別繪一圖表示 Beer's law 中濃度與下列物理量之關係。

(a). 吸光度 A

(b). 透光度 T %

(c). 莫耳吸光常數

問 6. 計算

(a). 溶液 I 中 Fe^{3+} 之濃度

(b). 溶液 I 中 Fe^{2+} 之濃度

第六題 (8 分)

碳氫化合物 A 與 B 互為異構物，它們含有 85.5% (重量百分比) 的碳。

問 1. 寫出符合這個條件的碳氫化合物之通式。

化合物 A 與 B 具有下列的性質：當它們分別與臭氧 (ozone) 反應後，再與鋅粉在酸中反應，均得到同一個單一產物 (single product) C。將化合物 C 氧化時只得到單一的梭酸 (carboxylic acid) D。這個酸的氫光譜中除了酸基上的氫外，其餘所有的均屬於甲基的氫。在 0°C ，1 大氣壓下，D 的蒸氣密度是 9.1 g/L。

化合物 A 與冷的中性過錳酸鉀的反應較 B 來得快。在此反應中，A 只生成一個單一的產物 F，而 B 則會生成兩個比例為 1:1 的產物 G1 與 G2。

問 2. 分別畫出梭酸 D 在水溶液中及其在氣相時的結構式。

問 3. 寫出化合物 C 的結構式。

問 4. 畫出異構物 A 與 B 的結構式。

問 5. (a) 寫出由 A 或 B 生成 C 及 D 的反應式。

(b) 寫出由 A 及 B 生成 F，G1 及 G2 的反應式。

問 6. 化合物 G1 和 G2 在酸的存在下與丙酮極易生成產物 H1 和 H2。

畫出 H1 和 H2 的結構式，

問 7. 化合物 A 與 B 會與溴反應。它們與溴反應的產物中有一個是非極性的 (non-polar) (這個產物的偶極矩幾乎等於零)，同時此化合物也不具光學活性。

請畫出這個產物的立體結構式 (stereochemical formula)，

寫出生成此化合物之反應式。

假如此分子中有立體化學中心 (chiral atom)，在其旁標上 R 或 S 的絕對立體組態 (absolute configuration)。

當烯類與過氧酸 (peroxyacid) 反應時會生成一個含氧的三員環。還氧化反應 (epoxidation) 具有極高的立體單一性 (stereospecific)，使得雙鍵上之取代基在環氧中仍保持其原有的相對位置。當化合物 A 與過氧醋酸 (peroxyacetic acid) 進行環氧化反應時會得到一個單一產物 K 。在相同的條件下， B 則會得到一組互為異構物的 $L1$ 及 $L2$ (其比例為 1:1)

問 8. 化合物 K 是否具有光學活性？

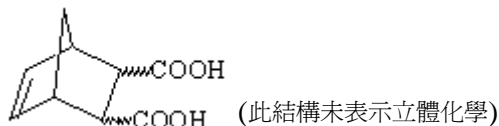
畫出化合物 K 的立體結構式。

化合物 $L1$ 及 $L2$ 是否具有光學活性？

畫出化合物 $L1$ 及 $L2$ 的立體結構式。

第七題 (10 分)

有機化合物的立體化學有時可以由它們的反應模式 (chemical behavior) 來決定。5- 雙環庚烯-2,3-雙羧酸 (5-norbornene-2,3-dicarboxylic acid) 的所有異構物中的一個 (化合物 X)，其結構可經由下列的實驗結果來判定：



當此化合物被加熱時，會脫掉一分子水而生成化合物 Y 。化合物 Y 在過量的 $NaOH$ 水溶液中會慢慢溶解且所生成的產物 X_1 與 X 在 $NaOH$ 水溶液中所得到的產物 X_1 完全相同。當 X_1 的水溶液與碘 (iodine) 反應時會生成一個含碘的產物。這些產物再經酸化後會生成兩個比例為 3:1 互為異構物的產物 A 與 B 。當 0.3913 g 的化合物 A 以酚酞做指示劑時，需要 12.70 mL 的 0.100 M 之 $NaOH$ 溶液來滴定。0.3913 g 的 B 也需要與 A 等量之 0.100 M 的 $NaOH$ 溶液來滴定。化合物 A 被加熱時，會慢慢生成化合物 C ，而 C 不含碘原子但會與水反應。在相同條件下化合物 B 不會發生此反應，但在鹽酸溶液中加熱時會得到化合物 A 。

所有的反應式必需要寫出其平衡方程式。無需寫出反應機構。如有需要，你可以向監考老師要額外的答案紙作答。

問 1. 在 5- 雙環庚烯-2,3-雙羧酸 分子中的每一個不對稱碳原子 (asymmetric carbon) 旁畫上星 (*) 號。

問 2. 畫出 X 所有的立體異構物之結構式。

畫出所有可以發生脫水反應之異構物的脫水產物 Y 之結構式。

問 3. 寫出任何一個 (any) **X** 的立體異構物與 NaOH 水溶液之反應式，

寫出任何一個 **Y** 的立體異構物與 NaOH 水溶液之反應式，

問 4. 計算化合物 **A** 的莫耳質量 (molar mass)。

寫出由 **X₁** 生成 **A** 之反應式。

問 5. 寫出由 **A** 生成 **C** 之反應式。

寫出化合物 **C** 與水的反應式。

問 6. 畫出滿足上述條件之化合物 **X** 的立體結構式。

問 7. 寫出由化合物 **B** 生成 **A** 之反應式。

問 8. 請問化合物 **A** 與 **B** 是不是 “非鏡像異構物” (diastereomer)? z