

40th International
Chemistry Olympiad

理論試題

17 July 2008

Budapest, Hungary

一般規定

- 每一頁的答案紙上都必須寫上你的名字和編號。
- 你有五小時來完成本次測驗，當 "**START**" 的指令下達後才開始作答。
- 只可以使用大會提供筆和計算機。
- 把答案寫在規定的地方，否則不計分。考卷的背面只可當計算紙。
- 必要時，把你的計算過程寫在在規定的地方，如果只寫最後答案不給分。
- 做完後，將所有的試卷全部放進信封袋裡，不必封起來。
- 當 "**STOP**" 停止的指令下達後仍繼續作答者超過 3 分鐘，將取消參賽資格。
- 未經監試人員允許，不得離開座位。
- 本試卷含封面共有 28 頁。
- 中文若不清楚時，你可以向監考人員要求英文題目參考。

常數和公式

亞佛加厥數: $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

理想氣體定律: $pV = nRT$

氣體常數: $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

自由能: $G = H - TS$

法拉第常數: $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$

$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$

普朗克常數: $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$

Nernst 方程式: $E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$

光速 (真空): $c = 3.000 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$

一個光子的能量: $E = \frac{hc}{\lambda}$

$0^\circ\text{C}: 273.15 \text{ K}$

Beer- Lambert 定律: $A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon cl$

計算平衡常數時，標準濃度為 1 M。所有氣體均可視為理想氣體。

週期表及原子量

1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc -	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -							

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm -	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
89 Ac -	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

第 1 題

總分的 6%

1a	1b	1c	1d	Task 1
4	2	8	8	22

一個瓶子裝有一種酸的稀釋水溶液，而此瓶的標籤損毀，只能看到溶液的濃度。以 pH 計測量的結果，氫離子濃度和標籤上的數值相同。

- a) 將此溶液稀釋十倍後，測量結果 pH 改變一個單位，寫出四種可能的酸的化學式。

--	--	--	--

- b) 此稀釋溶液是否可能為硫酸溶液？

硫酸： $pK_{a2} = 1.99$

是 否

如果你的答案為“是”，計算 pH 值(至少嘗試著估算)，寫出你的計算過程。

pH:

- c) 此溶液是否可能為醋酸溶液？

醋酸： $pK_a = 4.76$

是 否

如果你的答案為“是”，計算 pH 值(至少嘗試著估算)，寫出你的計算過程。

pH:

姓名:

編號: TPE-

d) 此溶液是否可能為 EDTA 酸(ethylene diamino tetraacetic acid)的溶液? 你可以用合理的近似法。

EDTA: $pK_{a1} = 1.70$, $pK_{a2} = 2.60$, $pK_{a3} = 6.30$, $pK_{a4} = 10.60$

是 否

如果你的答案為“是”，計算濃度。

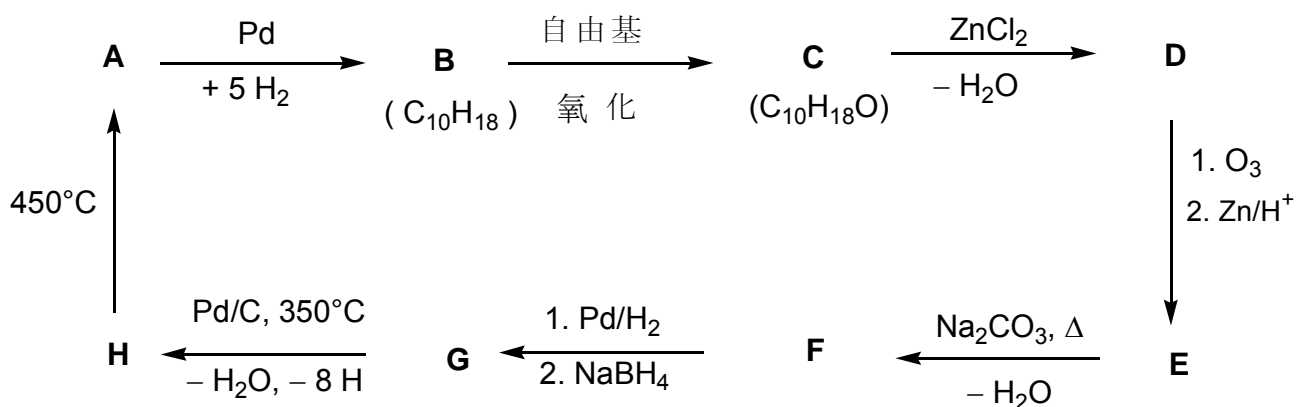
C_{EDTA} :

第 2 題

總分的 7%

Task 2
18

根據下面反應流程中的反應條件，寫出化合物 **A~H** 的結構（不需強調其立體化學）



提示：

- **A** 只含碳、氫兩元素，並且是常見的芳香烴化合物。
- 化合物 **C** 的己烷溶液可以和鈉反應，並可以觀察到氣體產生。但 **C** 並不會被鉻酸氧化。
- ^{13}C NMR 的分析結果顯示，化合物 **D** 和 **E** 各有兩種不同類型的 CH_2 。
- 當化合物 **E** 的溶液和碳酸鈉一起加熱時，會先形成一個不穩定的中間產物，然後迅速脫去一分子的水而產生化合物 **F**。

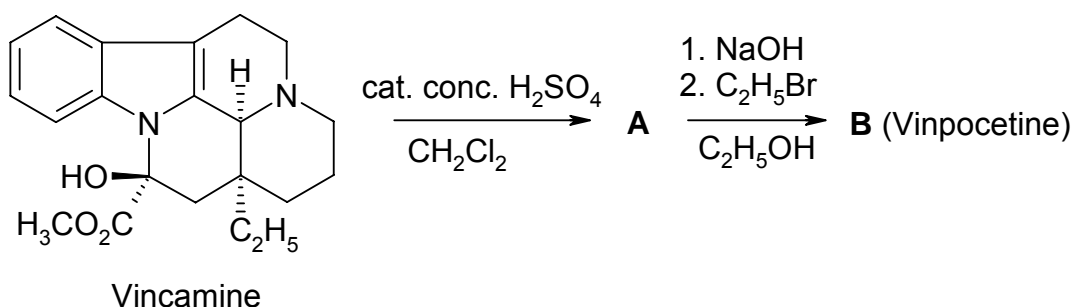
A	B	C	D
H	G	F	E

第 3 題

總分的 6%

3a	3b	3c	Task 3
4	8	2	14

Vinpocetine (Cavinton®, Calan®) 是由匈牙利發展出來最暢銷的藥品之一。製備 Vinpocetine 的原料是 (+)-Vincamine ($C_{21}H_{26}N_2O_3$)。此原料可以從蔓藤類植物 *vinca minor* 中分離而獲得。Vinpocetine 可由 (+)-Vincamine 經兩個步驟後而生成，其步驟如下圖所示。



本題所有出現的化合物 (A 到 F)，均具光學活性。

- A 的元素組成爲 C : 74.97%, H : 7.19%, N : 8.33%, O : 9.55%。
- B 還有其他三個立體異構物。

a) 畫出中間產物 A 及 vinpocetine (B) 的結構。

A	B

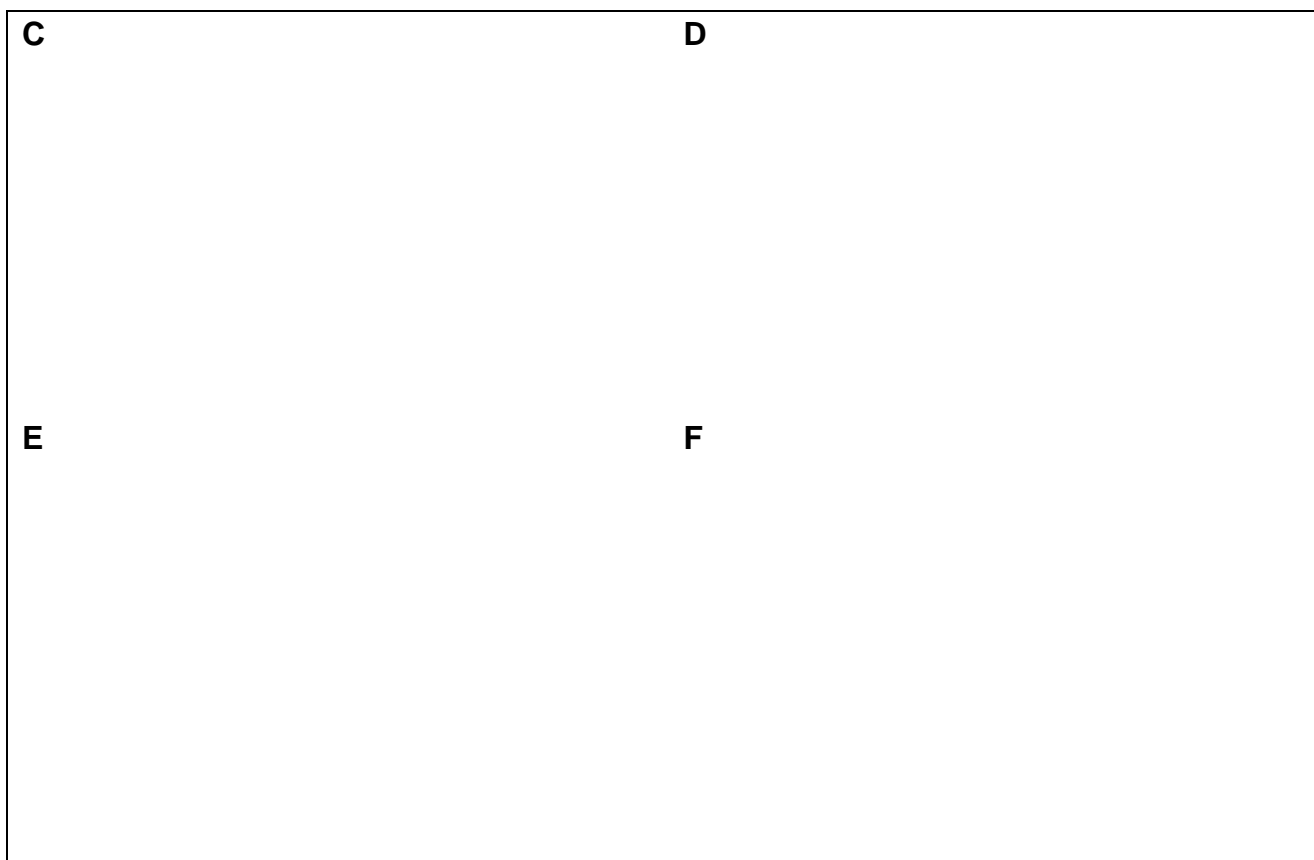
姓名:

編號: TPE-

分析藥物經人體代謝後所產生的代謝物，可提供和藥物有關的資料。
Vinpocetine (**B**) 經由代謝後可產生四種不同的化合物：**C**、**D**、**E** 及 **F**，其中 **C** 和 **D** 分別是經由水解或水合的產物；**E** 和 **F** 則是被氧化的產物。

提示：

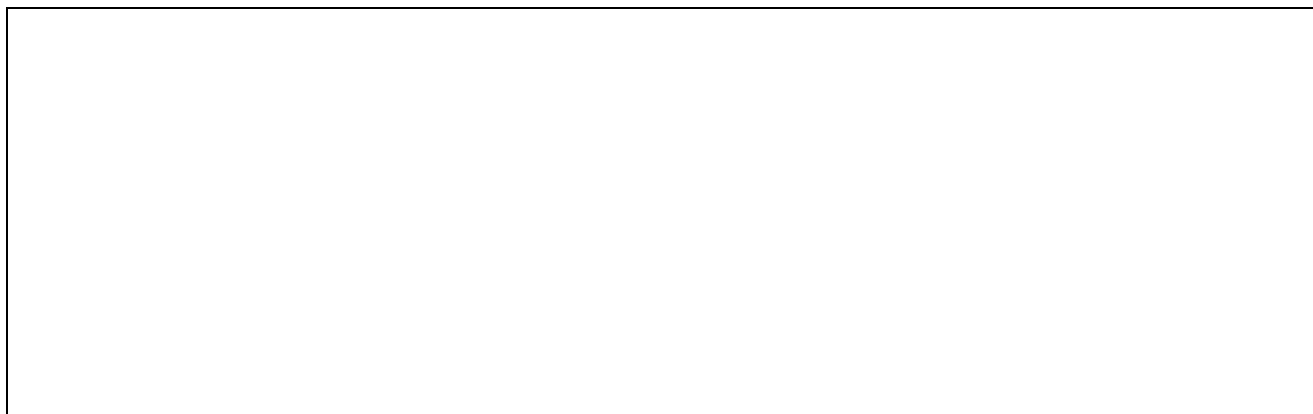
- 上述代謝物的酸性排序是 **C** >> **E** >> **D** (**C** 遠比 **E** 酸，**E** 又遠比 **D** 酸)。**F** 不含任何酸性氫。
 - **C** 和 **E** 各還有其他 3 個立體異構物，而 **D** 和 **F** 各還有其他 7 個立體異構物。
 - 化合物 **F** 有五個環，且分子內有一個正電荷及一個負電荷並存（英文稱為 zwitterion），其元素組成和 **E** 相同，均為：
C : 72.11%, **H** : 7.15%, **N** : 7.64%, **O** : 13.10%。
 - 從 **B** 生成 **E** 時，是經由親電子反應途徑而產生。
 - 從 **B** 生成 **D** 時，同時具有位置選擇性(只產生某特定位置的產物)與立體選擇性(只產生某種立體化學的產物)。
- b) 根據上述資料，畫出代謝物 **C**、**D**、**E** 和 **F** 的結構！（每一種產物只需畫出一種結構即可）



姓名:

編號: TPE-

- c) 畫出 **B** 的另一個共振結構。因為有此共振結構，所以從 **B** 產生 **D** 時，有位置選擇性。



第 4 題

總分的 6%

4a	4b	4c	4d	4e	Task 4
6	2	6	8	6	28

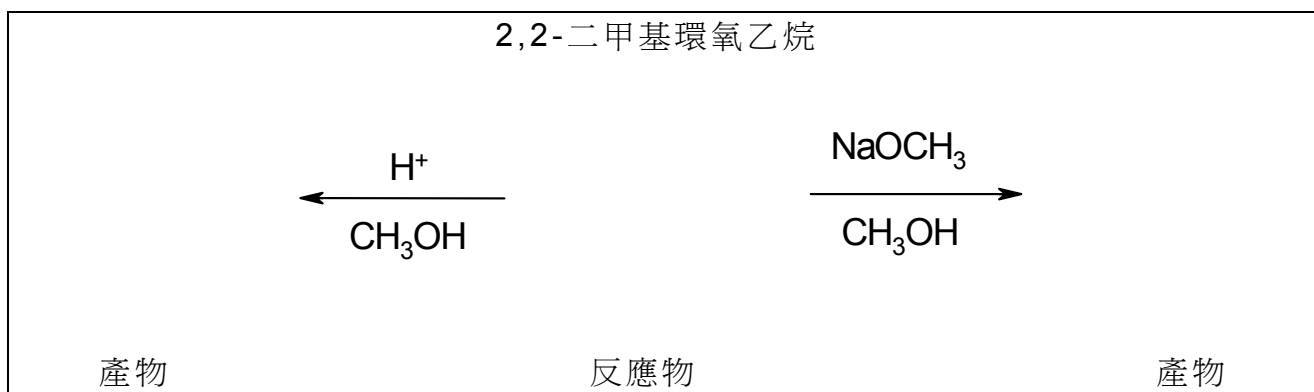
對環氧類化合物來說，開環反應是一種常見的轉化反應，反應時可能會經由不同途徑。

當用酸來催化此開環反應時，是經由產生類似羰陽離子（正三價的羰陽離子）為中間產物的途徑。當含取代基的環氧化合物進行開環反應時，開環的位置（亦即碳—氧鍵斷裂的位置）和它開環後的所形的中間產物羰陽離子的穩定度有關。愈穩定的羰陽離子愈可能生成。但是只有三級、苯甲基（或稱為苄基 $C_6H_5CH_2$ ）或丙烯基（ $CH_2 = CH_2CH_2$ ）的羰陽離子才可以形成平面結構。

當用鹼來催化此開環反應時，會在立體障礙較小的碳—氧鍵處斷裂。

在作答此題時，你必須時時刻刻注意立體化學。在描述下列反應中的化合物時，如有需要，只能使用 \blacktriangleleft \cdots --- 等符號來描述它們的立體化學。

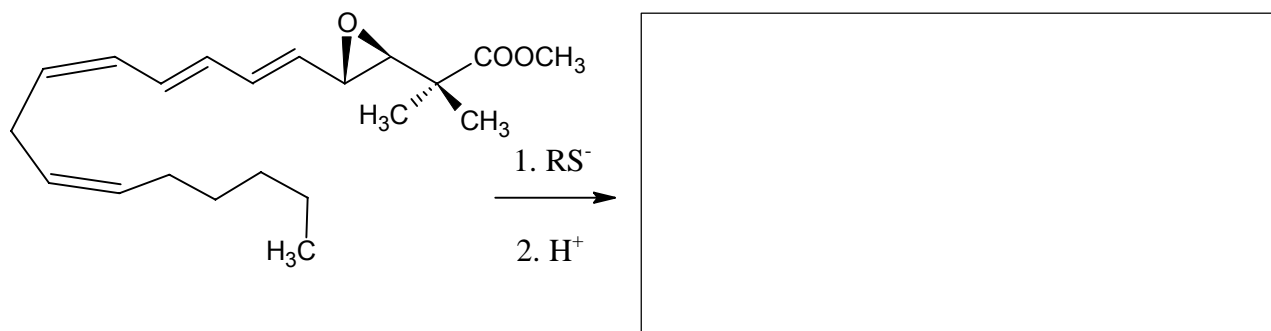
- a) 畫出在低溫下與甲醇反應時，2,2-二甲基環氧乙烷（又稱 2-甲基-1,2-環氧丙烷，2,2-dimethyloxirane）以 (i) 硫酸 或 (ii) 甲醇鈉（ $NaOCH_3$ ）為催化劑時的反應物（亦即 2,2-二甲基環氧乙烷）和產物的結構。



姓名:

編號: TPE-

- b) 畫出下面環氧化合物(leukotriene 的衍生物)和硫醇陰離子 RS^- 進行開環反應時，所生成的**產物**，並清楚地標示出其立體化學。



當**酸性**的多孔鋁矽酸鹽當催化劑時，含有烷基取代的環氧類化合物除了先進行開環反應外，跟著可進行雙聚合的反應而產生 1,4-dioxane 類的衍生物（1,4-dioxane 為四個碳、八個氫、兩個氧所構成的飽和六員環，且 1 號及 4 號位置為氧）。

- c) 用**酸性**的多孔鋁矽酸鹽當催化劑時，(S)-2-甲基環氧乙烷（又稱(S)-1,2-環氧丙烷，(S)-2-methyloxirane）可產生 1,4-dioxane 類的衍生物。畫出反應物和最可能的一個**產物**的結構，並清楚地標出其立體化學。



姓名:

編號: TPE-

- d) 同樣用酸性的多孔鋁矽酸鹽當催化劑時，(R)-2-甲基-1,2-環氧丁烷亦可產生 1,4-dioxane 類的衍生物。畫出反應物和所有可能的產物的結構，並清楚地標出其立體化學。

反應物 (R)-2-甲基-1,2-環氧丁烷的結構

產物的結構

- e) 消旋的 2-甲基-1,2-環氧丁烷用酸性的多孔鋁矽酸鹽當催化劑時，亦可產生 1,4-dioxane 類的衍生物。畫出所有可能的產物的結構，並清楚地標出其立體化學。

第 5 題

總分的 7%

5a	5b	Task 5
67	33	100

A 和 **B** 都是白色結晶物質，且非常容易溶於水。可耐熱到 200°C 都不會改變，但到更高溫時就都會分解。當一含有 **A** 20.00 g 的水溶液(微鹼，pH 約 $8.5\sim 9$)加入另一含有 **B** 11.52 g 的水溶液(微酸，pH 約 $4.5\sim 5$)，可得到沉澱物 **C**。沉澱物 **C** 經過濾、洗滌和乾燥後，重量為 20.35 g 。濾液是中性的，煮沸蒸發後，不會有任何殘餘物。若將此濾液和酸性的 **KI** 溶液反應則呈褐色。

將 **A** 隔絕空氣加熱，會產生白色的固體 **D**。**D** 和水反應是放熱反應，且得到一個無色的溶液。若將此溶液置於一個開口的容器中，慢慢的會得到一個白色的沉澱物 **E**，並留下純水。如果在室溫下長時間暴露於空氣中，固體 **D** 也會轉成 **E**。但若在空氣中加熱 **D** 到 500°C ，會形成另一種白色物質 **F**，**F** 微溶於水。由相同質量的 **D** 所形成的 **E** 和 **F** 比較，**F** 的質量是 **E** 的 85.8% 。**F** 和酸性的 **KI** 溶液反應呈褐色。

E 在超過 1400°C 的溫度下會熱分解轉變回 **D**。**B** 和 **D** 在水中反應也會產生 **C** 的沉澱，伴隨著一種一聞即知的刺鼻味。

a) 寫出 **A** ~ **F** 的化學式

A	B	C
D	E	F

姓名:

編號: TPE-

b) 寫出以上所有提到反應的平衡反應式。(B 在高溫分解的反應不需要寫)

反應式:

第 6 題

總分的 7%

6a	6b	6c	6d	6e	6f	6g	Task 6
3	5	3	6	6	12	10	45

通氯氣到幾乎凝固的水中會產生一種羽毛狀、淡綠色的沉澱物。類似的沉澱也會在通其他氣體時產生，例如甲烷和鈍氣。這些物質非常有趣，例如「甲烷水合物」被認為大量存在自然界中，幾乎和其他甲烷的來源一樣多。

這些沉澱物都有類似的結構。當水分子的溫度接近凝固點時，會形成類似固態的氫鍵，此時會產生一些滿大的孔洞，氣體分子可以填入這些孔洞中，並藉此穩定此結構，此種結構也稱為 **clathrates**。

含氯氣和含甲烷的 **clathrates** 有相似的結構，它們的主要特徵是由 20 個水分子形成一個正十二面體的結構。這些幾乎是球狀的正十二面體再以體心立方的方式堆積成晶體。體心立方單位晶格中的正十二面體間，是由二個在晶格面上額外的水分子連接，也就是單位晶格的每一個面都有兩個額外的水分子。單位晶格的邊長為 1.182 nm。

這類結構中有兩種孔洞，一種是在十二面體內的空間稱為 **A-型孔洞**。另一種 **B-型孔洞** 較大，每一單位晶格中有 6 個。

a) 每一單位晶格中有幾個 **A-型孔洞**？

b) 每一單位晶格中有幾個水分子？

c) 若所有的孔洞都填有一個外來分子（客分子），那麼水分子的數目和客分子的數目的比值為何？

姓名:

編號: TPE-

- d) 甲烷水合物在 0~10 °C 時，可以形成 c) 中所述，所有孔洞均填滿的結構，問此 clathrate 的密度為何？

密度：

- e) 氬氣水合物的密度為 1.26 g/cm³，這晶體中水分子的數目和氬氣分子的數目的比值為何？

比值：

在完美的氬氣水合物中，哪一種孔洞可能被填入氬氣分子？可單選或多選。

部分 A-型孔洞 部分 B-型孔洞 全部 A-型孔洞 全部 B-型孔洞

姓名:

編號: TPE-

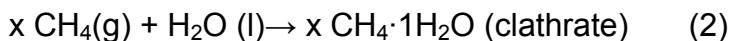
兩原子形成共價鍵時，任一原子均有鍵結半徑(即共價半徑)與未鍵結半徑，兩原子核之間的距離是各共價半徑的和，而原子核到未鍵結端的距離是未鍵結半徑。

原子	共價半徑(pm)	未鍵結半徑(pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

f) 由上表兩種半徑，估計各型孔洞的半徑的範圍，寫出你的推理過程。

$< r(\mathbf{A}) <$; $< r(\mathbf{B})$

考慮下列反應：



g) 在 4°C 時，以上述反應的方向而言，下列各數值的符號應是什麼？用“-”(代表 < 0)；“0”(代表 = 0)；或“+”(代表 > 0)回答問題。

	符號
$\Delta G_m(1)$	
$\Delta G_m(2)$	
$\Delta H_m(1)$	
$\Delta H_m(2)$	
$\Delta S_m(1)$	
$\Delta S_m(2)$	
$\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)$	
$\Delta H_m(2) - \Delta H_m(1)$	

第 7 題

總分的 8%

7a	7b	7c	7d	7e	7f	7g	7h	Task 7
2	1	4	2	8	5	8	12	42

二硫磺酸根離子($\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$)是一個相當穩定的無機離子。此離子的製備是將二氧化硫氣體連續通入冰冷的水中，並以少量多次的方式加入二氧化錳，此反應會產生二硫磺酸根離子和硫酸根離子。

a) 分別寫出產生二硫磺酸根離子和硫酸根離子的平衡化學反應式。

上述反應完成後，先加入 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ，直至硫酸根離子完全沉澱，接著再加入 Na_2CO_3 。

b) 寫出加入 Na_2CO_3 所發生的反應的平衡反應式。

接著揮發掉一些溶劑就會產生二硫磺酸鈉的晶體。此晶體可溶於水，不會和 BaCl_2 溶液產生沉澱。當此晶體在 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 加熱時，會減少 14.88% 的質量，並得到一白色粉末，此粉末可溶於水，但不會和 BaCl_2 溶液產生沉澱。若將此二硫磺酸鈉的晶體在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 加熱數小時，會減少 41.34% 的質量，並得到另一種白色粉末，這個粉末可溶於水，且會和 BaCl_2 溶液產生白色沉澱。

c) 寫出這個晶體的化學式，並寫出上述兩個加熱過程的平衡反應式。

化學式：

反應式($130\text{ }^\circ\text{C}$):

反應式($300\text{ }^\circ\text{C}$):

姓名:

編號: TPE-

以熱力學的觀點看，二硫磺酸根離子是一個相當好的還原劑，但在室溫下它卻不會和溶液中的氧化劑起反應。然而在 75°C 時，它就能夠在酸性溶液中被氧化。以下將進行一系列以溴為氧化劑的實驗，作為動力學的研究。

d) 寫出溴和二硫磺酸根離子反應的平衡反應式。

在 75°C 時，測得的反應的起始速率(v_0)列於下表。

$[\text{Br}_2]_0$ (mM)	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6]_0$ (M)	$[\text{H}^+]_0$ (M)	v_0 (nM s^{-1})
0.500	0.0500	0.500	640
0.500	0.0400	0.500	511
0.500	0.0300	0.500	387
0.500	0.0200	0.500	252
0.500	0.0100	0.500	129
0.400	0.0500	0.500	642
0.300	0.0500	0.500	635
0.200	0.0500	0.500	639
0.100	0.0500	0.500	641
0.500	0.0500	0.400	511
0.500	0.0500	0.300	383
0.500	0.0500	0.200	257
0.500	0.0500	0.100	128

e) 決定此反應對 Br_2 ， H^+ 和 $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ 的反應級數、實驗反應速率定律式和反應速率常數(包括數值和單位)。

反應級數：對 Br_2

對 H^+

對 $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$

反應速率定律式：

反應速率常數 k :

姓名:

編號: TPE-

再以氯、溴酸根離子、過氧化氫和二鉻酸根離子作為氧化劑，在 75°C 下進行類似的實驗。這些反應的反應速率定律式和與溴反應相同，因此反應速率常數的單位也相同，反應速率常數的數值分別為 2.53×10^{-5} (Cl_2), 2.60×10^{-5} (BrO_3^-), 2.56×10^{-5} (H_2O_2), 和 2.54×10^{-5} ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)。

另進行二硫磺酸鈉的酸性溶液且不加任何氧化劑的實驗。用 UV 光譜偵測此實驗之進行，可觀察到一個新的吸收峰在 275 nm 處慢慢的出現。雖然硫酸氫根離子是這個反應的一個產物，但是它不會吸收波長大於 200 nm 的光。

f) 寫出造成新吸收峰物質的化學式，並寫出這個未加氧化劑的反應的平衡反應式。

物質化學式：

平衡反應式：

再做一個實驗專門研究 275 nm 吸收之變化。反應在 75°C 進行，起始濃度為 $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0.0022 \text{ M}$ 和 $[\text{HClO}_4] = 0.70 \text{ M}$ ，可得到類一級 (pseudo first-order) 反應動力學曲線，其半生期為 10 小時又 45 分鐘。

g) 計算此反應的速率常數

k:

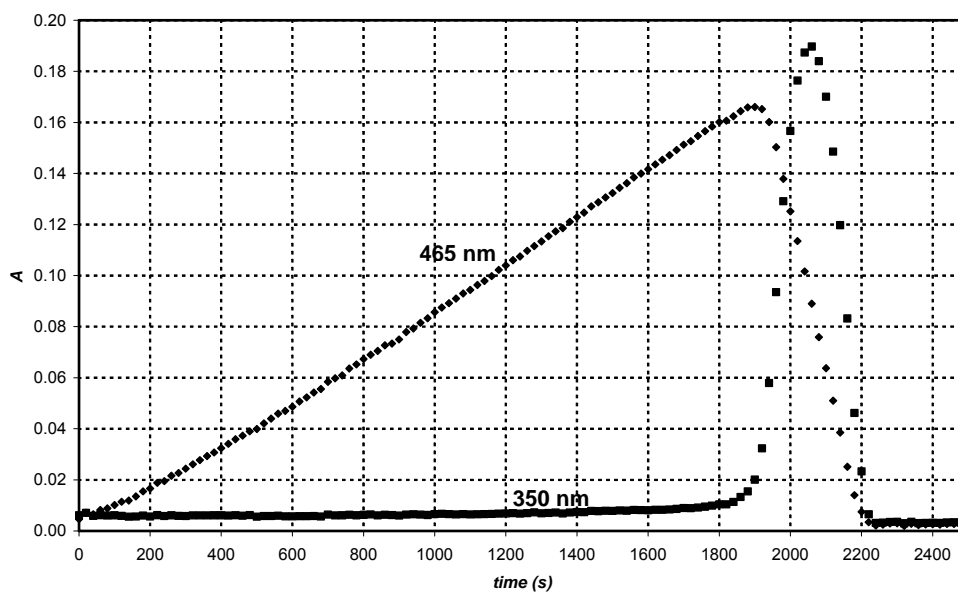
當反應使用氧化劑時，寫出可能的反應速率決定步驟之平衡反應式。

反應速率決定步驟之平衡反應式：

75°C 時，在水中用 H_4IO_6^- 作為氧化劑，和二硫磺酸根離子反應。用兩個波長偵測此反應可得兩條動力曲線，如圖所示。反應起始濃度為 $[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5.3 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0.0519 \text{ M}$, $[\text{HClO}_4] = 0.728 \text{ M}$ 。在 465 nm ，只有 I_2 吸收，其莫耳吸收係數為 $715 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。在 350 nm ，只有 I_3^- 吸收，其莫耳吸收係數為 $11000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。測量光徑長度為 0.874 cm 。

姓名:

編號: TPE-



h) 在 465 nm 之吸收度先增加後減少，分別寫出此兩個反應之平衡反應式。

吸收度增加之平衡反應式：

吸收度減少之平衡反應式：

計算在 465 nm 動力曲線達到最高吸收的時間。

$t_{\text{最高吸收}}$ ：

在 465 nm 之吸收度先增加後減少，估算此兩段直線的斜率比。

斜率比：

姓名:

編號: TPE-

第 8 題

總分的 7 %

8a	8b	8c	8d	8e	8f	8g	8h	8i	Task 8
3	3	4	3	3	2	7	3	5	32

Z 小姐是一位非常聰明的學生，她的研究計畫是來測量所有鏷系 La(III) 離子和新設計的配基的錯合反應。

有一天，她用 UV-VIS 吸收光譜測量 Ce(III) 和一個特別不好的配基的反應，她發現經過 12 小時後，在密閉的石英槽內有一些氣泡產生。

她很快發現配基的存在不是產生氣泡的原因，因此繼續用酸化的 CeCl₃ 溶液做實驗。若只將溶液放入光譜儀，但不打開光譜儀之開關，永遠不會有氣泡產生。接下來，Z 小姐用一個小的石英瓶，可以很容易的取出溶液，並放入了專對 Cl⁻ 有效的電極。她用兩種 NaCl 溶液校正此 Cl⁻ 電極，得到下列結果：

C _{NaCl} (mol/dm ³)	E (mV)
0.1000	26.9
1.000	-32.2

a) 寫出一公式，可以將測量到的電位 (E) 直接換算成 Cl⁻ 濃度的公式。

[Cl⁻] =

Z 小姐求出 Ce³⁺ 在 295 nm 的莫耳吸收係數為 ($\epsilon = 35.2 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)，同時 Ce⁴⁺ 為 ($\epsilon = 3967 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)。

b) 寫出由 295 nm 處所量得的吸收度 (A) 直接換算成 Ce³⁺ 濃度的公式。(石英槽的光徑為 1.000 cm 長)。

[Ce³⁺] =

姓名:

編號: TPE-

Z 小姐又準備了 0.0100 M CeCl_3 和 0.1050 M HCl 的溶液，並打開 UV 燈，開始她的實驗， HCl 不吸收 295 nm 的光。

c) 一開始的吸收度和電極測量到的電壓應為何？

$A_{295\text{nm}} =$

$E =$

在做定量實驗前，Z 小姐讓產生的氣體小心的通入中性的甲基橙溶液(酸鹼和氧化還原指示劑)，雖然可以看到氣泡一直通入溶液中，但溶液並沒有變色，甚至經過一天，顏色都沒有變。

d) 考慮反應瓶中所有存在的元素可能生成的任何氣體，但根據這個實驗結果，寫出不可能在照光反應中出現的任何兩種氣體的分子式。

Z 小姐繼續定量反應，她記錄了所有的吸收度和電壓。注意：光譜儀的測量誤差為 ± 0.002 ，電極電位的測量誤差為 $\pm 0.3 \text{ mV}$

time (min)	0	120	240	360	480
$A_{295 \text{ nm}}$	0.3496	0.3488	0.3504	0.3489	0.3499
$E \text{ (mV)}$	19.0	18.8	18.8	19.1	19.2

e) 根據上述實驗結果，判斷出 Ce^{3+} 、 Cl^- 和 H^+ 濃度變化的速率。

$d[\text{Ce}^{3+}]/dt =$

$d[\text{Cl}^-]/dt =$

$d[\text{H}^+]/dt =$

姓名:

編號: TPE-

第二天，Z 小姐用一個 0.0500W 的單色光 (254 nm) 照在一個 5cm 長的石英槽，內裝有同樣酸化的 CeCl_3 溶液，她量出 Ce^{3+} 在 254 nm 的莫耳吸收係數為 ($\varepsilon = 2400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)。

f) 在此實驗的條件下，有多少光被吸收掉了？用百分比回答。

此實驗裝置讓她可以將氣體先通過乾燥管以去掉水氣，再進入一密閉容器，其體積為 68 mL。此容器內有一高準確度的壓力計，及一個點火器。一開始她將此容器充滿乾燥的 Ar，直到壓力達 102165 Pa，然後她打開單色光燈，照光 18.00 小時後，壓力增加到 114075 Pa，實驗室的溫度為 22.0 °C。

g) 估算此密閉容器收集到的氣體的莫耳數。

n 氣體:

這時，Z 小姐將 UV 燈關掉並點火燃燒。當燃燒完畢且密閉容器再度冷卻到原來溫度時，壓力為 104740 Pa。

推測可能產生並被收集到的各種氣體之化學式，同時寫出照光發生的平衡反應式。

各種氣體:

平衡反應式:

姓名:

編號: TPE-

h) 重複上述實驗，但照光 24 小時，燃燒後，判斷此密閉容器內最後壓力為何？

$p =$

i) 估算此 Ce(III) 溶液反應產物的量子產率 (quantum yield)。

量子產率：

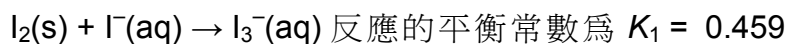
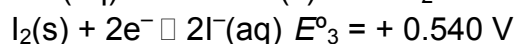
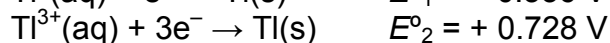
第 9 題

總分的 6 %

9a	9b	9c	9d	Task 9
12	21	15	9	57

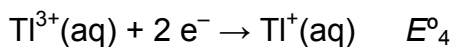
鉍離子有兩種氧化數： Tl^+ 、 Tl^{3+} 。在水溶液中，碘離子(I^-)可和碘分子形成 I_3^- 離子。

參考下列標準電位：

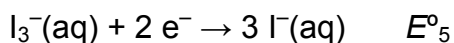


本題的溫度全部設為 25°C 。

a) 計算下列兩個反應之氧化還原電位：



$E^\circ_4 =$



$E^\circ_5 =$

b) 寫出所有含一個鉍離子與 I^- 或(和) I_3^- 形成的電中性化合物的實驗式。

其中有一個實驗式，可以代表兩種化合物。這是哪一個實驗式？

姓名:

編號: TPE-

根據氧化還原電位，上述兩個異構物哪一個比較穩定？並寫出從較不穩定的異構物轉換為另一個較穩定的異構物之異構化反應(Isomerisation)。

較穩定的異構物：

異構化反應：

形成錯合物會使平衡移動， $Ti^{3+} + 4I^- \rightarrow TiI_4^-$ 反應的總錯合常數為 $\beta_4 = 10^{35.7}$ 。

c) 寫出較穩定的碘化鈦異構物的水溶液中，加入過量 KI 時會發生的反應之平衡反應式。並計算此反應的平衡常數 K_2 。

反應式：

平衡常數 K_2 ：

姓名:

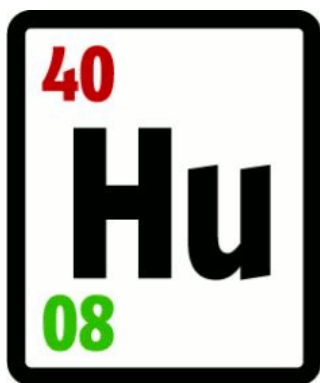
編號: TPE-

假如較穩定的碘化鉍異構物溶液中加入強鹼，會看到黑色沉澱物產生。沉澱物乾燥後，可測得其中含有鉍佔總質量的 89.5%。

d) 此沉澱物的實驗式為何？寫出計算過程。並寫出沉澱反應的平衡反應式。

實驗式:

平衡反應式:



40th International
Chemistry Olympiad

實作試題

15 July 2008
Budapest, Hungary

說明

- 本實作含封面有 **11** 頁試題和 **6** 頁答案紙 (實作 1,2 共有 **9** 頁試題和 **5** 頁答案紙, 實作 3 有 **2** 頁試題和 **1** 頁答案紙)。
- 你有 **3** 小時的時間完成實作 **1** 和 **2**。完畢後必須離開實驗室做短暫的休息, 讓助理更換器材和試劑。再有 **2** 小時的時間完成實作 **3**。
- 只有在**開始(Start)**的指示後才能開始你的工作。當得到**停止(Stop)**的指示時, 必須馬上停止你的工作。不停止工作超過 **3** 分鐘會取消你的實作考試。
- 遵照 **IChO** 規定的安全規則。在實驗室實都必須戴安全眼鏡或被認可的自己的眼鏡。使用大會提供的安全吸球。使用有機液體時要戴手套。
- 如果違反安全規則, 只會有一次的警告。第二次發生時, 將會被踢出實驗室, 並且整個實作考試成績為零分。
- 如果對有關安全有疑慮或者必須離開實驗室, 告知工作人員。
- 只能用大會提供的筆和計算機。
- 在答案卷的每一頁都必須寫你的姓名和編號。不要將答案卷分開。
- 所有的結果必須寫在答案卷的適當位置上, 寫在其他地方將不計分。如果你需要計算紙, 可以使用答案卷的背面。
- 在競賽時, 有需要重複使用一些玻璃器材, 你可以在最近的水槽小心清洗。
- 將實作 **1** 的廢棄有機液體和實作 **3** 的所有廢棄液體, 棄置於抽風櫃內標有**廢棄溶液的**容器中。
- 數字答案的有效數字必須遵循評估實驗誤差規則。即使實驗技術是完美的, 錯誤將被扣分。
- 化學藥品和實驗器材基本上是不能要求**補充或更換**。每一次發生這類事件(除了第一次會被允許)將由你的實作 **40** 分中扣 **1** 分。
- 當完成一段的考試, 必須將答案紙放入提供的信封中。信封不要封口。
- 正式英文試卷僅供澄清中文翻譯使用。若有需要, 可以向監考人員索取。

器材

共用物品:
加熱塊，在通風櫥中，已加熱到 70°C
蒸餾水，在邊桌，補充用
手套，在邊桌
廢液回收筒 (Task 1, Task 3)
破玻璃和毛細管回收筒
個人使用
安全眼鏡 x 1
吹風機 x 1
簽字筆 x 1
鉛筆和尺 x 1
計時器 x 1。若不會用，可以問助教。（實驗後你可以帶走）
鑷子 x 1
刮勺 x 1
玻棒 x 1
磁磚片 x 1
擦拭紙（一疊）
已裝滿水之洗瓶 x 1
9 個塑膠離心小瓶放在泡棉架上
TLC 片，在有編號的夾鏈袋中 x 1
塑膠針筒與過濾板 x 1
安全吸球 x 1
有刻度之塑膠滴管 x 14
需註記編號的培養皿 x 1
滴定管 x 1
鐵架與夾子 x 1
吸量管(10 mL) x 1。此吸量管之標準體積是在中間玻璃球的上下兩刻度之間，使用時要特別注意。
燒杯(400 mL) x 2
燒杯 (250 mL) x 1
燒杯(100 mL) x 2
TLC 用的燒杯與錶玻璃，燒杯內已放一張濾紙

毛細管 x 10
量筒(25 mL) x 2
錐形瓶(200 mL) x 3
漏斗 x 1
容量瓶 (100 mL) x 1
試紙及標準 pH 色卡 (在夾鏈袋中) *
30 支試管及架子*
木製試管夾 x 1*
試管塞 x 2*

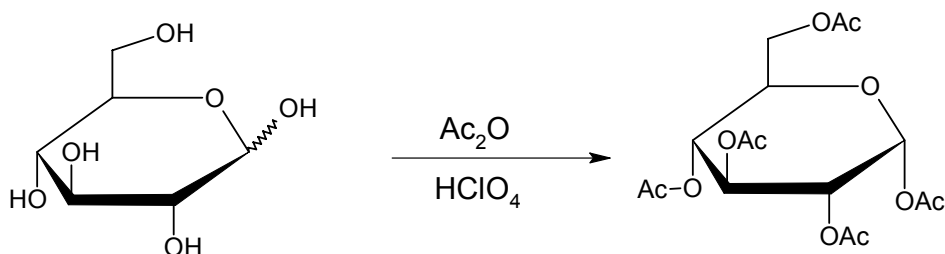
*實作 3 時才提供。

藥品

<p>同桌共用：</p>
<p>0.025M 亞鐵試劑 0.025 mol/dm³ ferroin solution</p>
<p>0.2 % 二苯胺溶液 0.2 % (C₆H₅)₂NH</p>
<p>0.1M 赤血鹽 K₃[Fe(CN)₆] 溶液 0.1 mol/dm³ K₃[Fe(CN)₆] solution</p>
<p>沸石 Pumice stone</p>
<p>個人用：</p>
<p>無水氯化鋅(ZnCl₂) 50mg，在小試管中，標有編號</p>
<p>100mg 的 β-D 型 - 吡喃糖型葡萄糖的五醋酸酯 (標示為 BPAG) 100 mg BPAG</p>
<p>3.00 g 無水葡萄糖，已秤重 3.00 g C₆H₁₂O₆</p>
<p>醋酸酐 12 mL (在錐形瓶中) (CH₃CO)₂O</p>
<p>醋酸酐 10 mL (在樣品瓶中) (CH₃CO)₂O</p>
<p>醋酸 15 mL (在樣品瓶中) CH₃COOH</p>
<p>甲醇 10 mL (在樣品瓶中) CH₃OH</p>
<p>內含 30% HClO₄ 的醋酸 1mL (在樣品瓶中) 30 % HClO₄ in CH₃COOH</p>
<p>展開液 20 mL ELUENT</p>
<p>固體 K₄[Fe(CN)₆].3H₂O 在小錐形瓶中，標有編號</p>
<p>ZnSO₄ 溶液 200 mL，有標示編號與濃度 ZnSO₄ solution</p>
<p>0.05136M (mol/dm³) 的 Ce⁴⁺ 溶液(80 mL)</p>
<p>1M 的 H₂SO₄ 溶液 20 mL 1 mol/dm³ H₂SO₄ solution</p>
<p>實作 3 樣品溶液(實作 3 開始時才發放)</p>

實作 1

α -D-吡喃糖型葡萄糖的五醋酸酯的合成

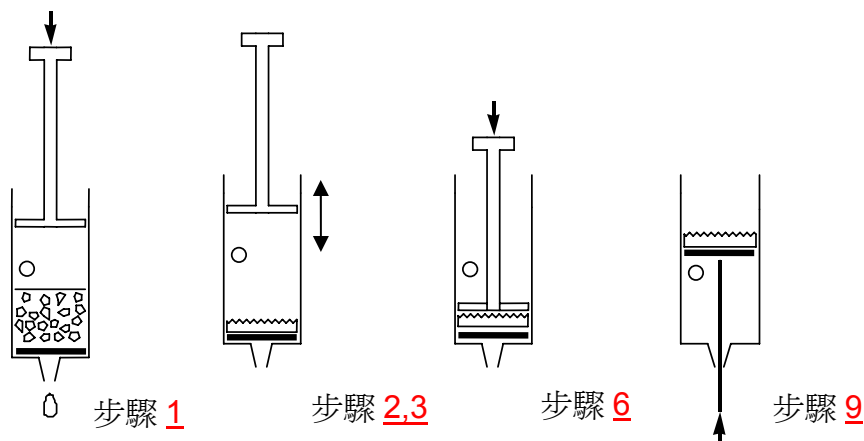


注意：在使用及操作醋酸及醋酸酐時，務必戴上手套。如果不慎打翻任何藥品，請馬上通知監考人員。

將 12 mL 的純醋酸加到已裝有 12 mL 醋酸酐的錐形瓶內混合，再慢慢地加入 3.00 克的葡萄糖(醋酸酐的量為過量)，然後用塑膠滴管吸取 5 滴含有 30% HClO_4 的醋酸溶液，慢慢滴加入上述混合液內。當加入催化劑 (30% HClO_4 的醋酸溶液)時，溶液的溫度會上升。

將上述溶液加蓋並放置十分鐘，期間時常搖晃它以幫助反應。十分鐘後將此溶液慢慢地倒入已裝有 100mL 水的燒杯內。使用玻棒刮燒杯的內壁直到有一點固體生成，此時再讓溶液靜置 10 分鐘，讓固體完全產生。再利用塑膠針筒與過濾板過濾出固體(操作過程如下圖及文字說明)，當固體過濾後，再將固體產物用 10mL 的純水洗滌兩次 (10mL \times 2 次)。

利用塑膠針筒與過濾板來過濾固體產物的方法 (如下圖及文字說明)

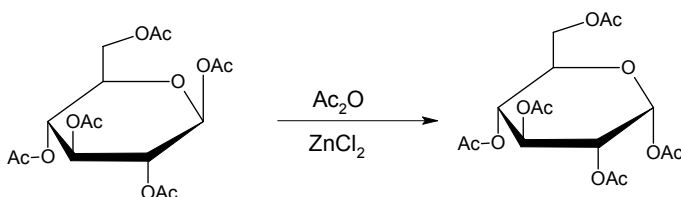


1. 將針筒的活塞整個拉出針筒，加入實驗中含有固體的溶液。加入溶液的**量不可以超過針筒壁上的通氣孔**，以免溶液流失。再將針筒的活塞放回針筒。參考上圖步驟 1。
2. 用拇指壓住針筒壁上的通氣孔，將針筒活塞盡量往下壓，離通氣孔愈近愈好，但不可超過，此時會擠壓出部分液體。參考上圖步驟 2,3。
3. 放開拇指，將針筒活塞向上拉。小心不可讓空氣從針筒底部的過濾板吸入。參考上圖步驟 2,3 中箭頭的範圍內抽壓。
4. 重複步驟 2~3 數次，直到其中所有液體被擠壓出為止。
5. 重複步驟 1~4，直到所有的待濾溶液均被過濾完，固體留在圓形的過濾板上。
6. 將針筒活塞壓到針筒底部，緊貼著圓形過濾餅，以便盡量擠壓出固體中的液體。參考上圖步驟 6。
7. 使用步驟 1~4，用水洗滌固體產物兩次，每次用 10 mL。
8. 將針筒活塞壓到針筒底部，緊貼著圓形過濾餅，以便盡量擠壓出固體中的洗滌水。參考上圖步驟 6。
9. 用拇指壓住通氣孔，拉出針筒的活塞，利用真空，將過濾板及已壓乾的固體產物取出。(也可用刮勺從針頭處將過濾板整個推出)。參考上圖步驟 9。

-
- a) 用簽字筆將你的編號寫在培養皿蓋上，將產物放到培養皿內蓋上蓋子，並且放在桌上，監考人員會將你的產物乾燥及秤重並鑑定它的純度。
 - b) 計算產物的理論產量(用克為單位)，詳細寫出計算過程。(碳的原子量為 12，氧的原子量為 16，氫的原子量為 1)

從 β -D-吡喃糖型葡萄糖的五醋酸酯來合成 α -D-吡喃糖型葡萄糖的五醋酸酯

另一種製備 α -D-吡喃糖型葡萄糖的五醋酸酯的方法，可以利用提供的 β -D-吡喃糖型葡萄糖的五醋酸酯(標示為 **BPAG**)來進行異構化反應而生成。在本實驗中，我們將利用色層分析薄片 (TLC) 來觀察此異構化反應時，其反應的程度 (又稱為反應動力學)。



首先將 1.5mL 的醋酸酐慢慢地加入至已裝有 50mg 無水氯化鋅(ZnCl_2)的試管內 (ZnCl_2 已事先精秤過並置於試管內)，再將 100mg 純的 β -D-吡喃糖型葡萄糖的五醋酸酯 (**BPAG**) 慢慢地加到試管內，並且搖晃到 **BPAG** 全部溶解為止。取 3 滴溶液放在塑膠離心小瓶，馬上加入 0.5mL 的甲醇到塑膠離心小瓶內以終止反應，此為第一個收集的溶液。

將反應試管放到通風櫥內已加熱到 70°C 的加熱塊中加熱。加熱期間你必須時常搖晃試管以保持或幫助反應持續的進行。為了觀察反應程度，分別收集在反應進行至 2 分鐘、5 分鐘、10 分鐘、及 30 分鐘時的溶液。用塑膠滴管吸取 3 滴當時的反應溶液到塑膠離心小瓶內，並馬上加入 0.5mL 的甲醇來中止反應。

利用色層分析薄片 (TLC) 展開所有收集的甲醇溶液，來觀察反應的過程(反應動力學)。先用鉛筆圈出你滴在 TLC 片上的各個溶液點(亦即原點)，再將色層分析薄片用 **ELUENT** 展開 (**ELUENT** 為 1 比 1 的 **isobutyl acetate** 及 **isoamyl acetate** 的展開液)。展開後在通風櫥內用吹風機強熱吹乾 TLC 片，直到顏色穩定顯現為止。你必須用目測法來觀察展開後的色層分析薄片 (TLC) 上面的點。

如有需要你可以向監考人員要第二片的色層分析薄片 (TLC)，要第二片色層分析薄片不會被扣分。

- c) 將你的色層分析薄片展開後的結果，描繪到答案卷上，同時將色層分析薄片裝入已標示有你的編號的夾鏈袋內，並將它放在桌上。
- d) 根據你在實驗過程中所觀察的現象，回答在答案卷中的問題。

實作 2

當黃血鹽 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 加到含鋅離子的溶液中時，立刻會有沉澱產生。此實作要你找出此不含結晶水的沉澱物的組成。

此沉澱反應是完全反應，並且發生的非常快，所以可以用滴定直接觀察。滴定終點可以用一個氧化還原指示劑來判斷，但是首先要標定 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液的濃度。

配製 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液，並標定其正確濃度

將小錐形瓶中所有的固體 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($M = 422.41 \text{ g/mol}$) 完全溶解，並全部移到 100.00 mL 的容量瓶中，配製成 100.00 mL。用吸量管吸取 10.00 mL 的此溶液（看注意事項），加入 1M (mol/dm^3) 的 H_2SO_4 溶液 20 mL，再加入 2 滴亞鐵指示劑（ferroin indicator）；用 0.05136 M (mol/dm^3) 的 Ce^{4+} 溶液滴定。重複滴定足夠的次數。 Ce(IV) 在酸性條件下為強氧化劑，並產生 Ce(III) 。

注意事項：使用吸量管時，注意 10.00 mL 的體積是在吸量管中間玻璃球的上下兩刻度線之間。不要將溶液全部流光。

- 記錄消耗的 Ce^{4+} 溶液體積
- 寫出滴定反應之反應式，並算出你的 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 樣品的質量。

鋅離子和 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的反應

取上面配製之 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液 10.00 mL，加入 1M 的 H_2SO_4 溶液 20 mL，再加入 3 滴二苯胺(C_6H_5)₂NH) 指示劑和 2 滴赤血鹽 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液。二苯胺(C_6H_5)₂NH) 指示劑只有在樣品中含有一些 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 時才會有用。用鋅離子溶液(ZnSO_4 solution) 慢慢滴定，直到藍紫色出現，即為滴定終點，重複滴定足夠的次數。

- 記錄 消耗的鋅離子溶液(ZnSO_4 solution) 之體積。
- 想一想此滴定之原理，並回答在答案紙上的問題。
- 判斷此沉澱的化學式。

注意：實驗結果和理論值一模一樣，不一定會得滿分。

實作 3

注意：將所有未知溶液視為有毒和腐蝕性物質操作。這些物質只能丟棄到適當的廢棄溶液容器。

吹風機所吹出的風可高達 500 °C。不要將吹出的風直接指向可燃性物質或人體部分。小心出風口。

加熱前須放一塊沸石(Pumice stone)到液體中防止突沸。不能將加熱過試管的口朝向任何人。

你有八個未知水溶液。每個溶液只有一個化合物。每一個化合物由下列表中的一種陽離子和一種陰離子組成：

陽離子：H⁺, NH₄⁺, Li⁺, Na⁺, Mg²⁺, Al³⁺, K⁺, Ca²⁺, Cr³⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Sr²⁺, Ag⁺, Sn²⁺, Sn⁴⁺, Sb³⁺, Ba²⁺, Pb²⁺, Bi³⁺

陰離子：OH⁻, CO₃²⁻, HCO₃⁻, CH₃COO⁻, C₂O₄²⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, F⁻, PO₄³⁻, HPO₄²⁻, H₂PO₄⁻, SO₄²⁻, HSO₄⁻, S²⁻, HS⁻, Cl⁻, ClO₄⁻, MnO₄⁻, Br⁻, I⁻

除了蒸餾水和 pH 試紙之外，你只能用試管和必要時可加熱的方式，不需使用其他試劑。

鑑定溶液 1-8 中的化合物。你可以用下一頁的一些離子溶解度表。如果你無法判斷出正確的離子，寫出最窄範圍的可能離子。

附註：

未知溶液可能含微量不純物。由於所有溶液的濃度約為 5% 的重量濃度，因此你能清楚的觀察到主要成分的沉澱。有些時候，沉澱不會馬上發生；一些物質可能會停留在過飽和溶液一陣子。不要太快下結論，如果有必要，等 1-2 分鐘。小心觀察反應的所有現象。

記住，加熱會加速所有程序的進行，增加大部分物質的溶解度，也可能啟動在室溫無法進行的反應。

在 25 °C 的溶解度表

	NH ₄ ⁺	Li ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Sr ²⁺	Ag ⁺	Sn ²⁺	Sn ⁴⁺	Sb ³⁺	Ba ²⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺	
CH ₃ COO ⁻														HR			1.0	↓	↓	↓			↓	
C ₂ O ₄ ²⁻			3.6	↓			↓		↓	↓ (Y)	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
NO ₂ ⁻	HR				HR			HR		↓ R				HR	↓		0.41 ((Y))	↓ R	↓	↓			↓	
NO ₃ ⁻																								
F ⁻		0.13		↓	0.5		↓	4.0	1.0	↓ (W)	↓ (W)	1.4	2.6	↓	1.6	↓			↓		0.16	↓	↓	
SO ₄ ²⁻							0.21									↓	0.84		↓		↓	↓		
PO ₄ ³⁻	HR	↓		↓	↓		↓	↓	↓	↓ (W)	↓	↓ (P)	↓	↓	↓	↓	↓ (Y)	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
HPO ₄ ²⁻		↓		↓	↓		↓	↓	↓	↓ (W)	↓ (W)	↓ (P)	↓	↓	↓	↓	↓ (Y)	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
H ₂ PO ₄ ⁻					HR		1.0	HR	HR		↓ (W)	HR		↓	↓	HR	↓ (Y)	↓	↓	↓	HR	↓	↓	
ClO ₄ ⁻						2.1																		
MnO ₄ ⁻	HR							HR	↓ R	R		HR					0.91	R		R		↓ R		
Br ⁻																	↓ ((Y))					0.98		
I ⁻											R			↓ R			↓ (Y)	1.0				↓ (Y)	↓ (B)	

空白：可溶解化合物 ↓：不溶解化合物 R：室溫下會氧化還原反應

HR：室溫下溶解，在熱溶液時，反應進行並且得到可觀察到的效果(不一定是沉澱)。

沉澱物顏色和他們的水合離子顯著不同：(B) = 黑色，(P) = 紫色，(W) = 白色，((Y)) = 淡黃色，(Y) = 黃色。