

2008 澳門高中學生化學競賽試題

題號	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	總分
滿分	11	10	10	9	9	10	6	9	10	8	8	100
得分												
評卷人：												

考生姓名： _____
 考生編號： _____
 學生證編號： _____
 就讀學校： _____
 聯繫電話： _____

相對原子品質

H 1.008																	He 4.003
Li 6.941	Be 9.012											B 10.81	C 12.01	N 14.01	O 16.00	F 19.00	Ne 20.18
Na 22.99	Mg 24.31											Al 26.98	Si 28.09	P 30.97	S 32.07	Cl 35.45	Ar 39.95
K 39.10	Ca 40.08	Sc 44.96	Ti 47.88	V 50.94	Cr 52.00	Mn 54.94	Fe 55.85	Co 58.93	Ni 58.69	Cu 63.55	Zn 65.39	Ga 69.72	Ge 72.61	As 74.92	Se 78.96	Br 79.90	Kr 83.80
Rb 85.47	Sr 87.62	Y 88.91	Zr 91.22	Nb 92.91	Mo 95.94	Tc 98.91	Ru 101.1	Rh 102.9	Pd 106.4	Ag 107.9	Cd 112.4	In 114.8	Sn 118.7	Sb 121.8	Te 127.6	I 126.9	Xe 131.3
Cs 132.9	Ba 137.3	La-Lu	Hf 178.5	Ta 180.9	W 183.9	Re 186.2	Os 190.2	Ir 192.2	Pt 195.1	Au 197.0	Hg 200.6	Tl 204.4	Pb 207.2	Bi 209.0	Po [210]	At [210]	Rn [222]
Fr [223]	Ra [226]	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									

第1題 (11分) 碘及其化合物有重要的性質和用途

1-1 為消除碘缺乏病(iodine deficiency)，國家衛生部規定食鹽必須加碘，其中碘以碘酸鉀或碘化鉀的形式存在。這兩種加碘食鹽可以在潮濕的空氣中曝露而加以鑒別，其原理是KI在潮濕空氣裏，在陽光的作用下會被空氣氧化而產生紫黑色固體(或紫色蒸氣)，反應的離子方程式為 _____。

2-2 氯化亞砷在有機化學中用作氯化劑，寫出苯甲醇 (benzyl alcohol) 和 氯化亞砷 反應的化學方程式 _____。

2-3 氯化亞砷可以除去水合氯化物($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)中的結晶水，用化學方程式表示這一反應 _____。

2-4 比較2-2、2-3兩個反應的共同之處是 _____
_____；這兩種方法的優點是 _____；反應完成後，除去剩餘氯化亞砷的方法是 _____。

第3題 (10分) N_2O_4 (nitrogen tetroxide) 被用作第一艘登月飛船的液體推進系統中的氧化劑，其主要燃料是肼 (hydrazine) (N_2H_4)。 N_2O_4 僅在固態時是純淨物質，其熔點為264K，沸點為294K。X射線衍射分析結果表明： N_2O_4 分子是平面狀結構。當 N_2O_4 為液態時，能夠自電離生成硝酸亞硝醯鹽 (nitrosyl nitrate)。

3-1. 寫出 N_2O_4 在登月飛船的液體推進系統中所發生主要反應的方程式 _____。

3-2 寫出 N_2O_4 分子的路易斯結構式(Newis Structure) _____。

3-3 寫出 N_2O_4 自電離式 _____。

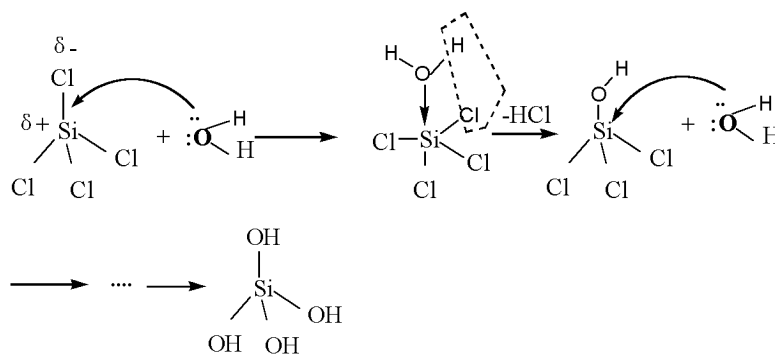
3-4 將銅溶於乙酸乙酯 (ethyl acetate) 的 N_2O_4 溶液中可制得無水硝酸銅 (anhydrous copper nitrate)，寫出這個製備反應的化學方程式 _____。

3-5 將 N_2O_4 分別加熱到420K和900K時，得到兩種含氮物質NO和 NO_2 。將等物質的量的NO和 NO_2 的混合物溶解在冰水中，生成化合物A。用A的陰離子(A^{a-})處理 Co^{2+} 和 NH_3 的混合溶液，在不同的

反應條件下，能得到兩種配離子。元素分析結果表明，兩種配離子具有相同組成，物質的量比為 $n(\text{Co}^{2+}) : n(\text{A}^{a-}) : n(\text{NH}_3) = 1:1:5$ 。寫出這兩種配離子符號 _____、_____。

第 4 題 (9 分) 除少數鹵化物 (halogens) 外，大部分非金屬鹵化物都易水解，且反應不可逆。鹵化物的水解機理分親核水解和親電水解。發生親核水解的結構條件：中心原子具有 δ^+ 和有空的價軌道；發生親電水解的結構條件：中心原子有孤對電子，可作 Lewis base 域，接受 H_2O 的 H^+ 進攻。

其中 SiCl_4 的親核水解機理如下：



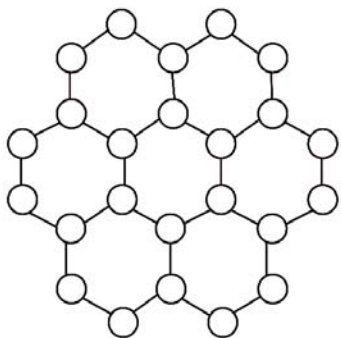
4-1 為什麼 CCl_4 不能水解而 SiCl_4 可以水解？

4-2 由短週期的元素組成的化合物 X 含有一種鹵素。X 分子呈現正八面體結構，不水解，可用作滅火劑，寫出 X 的化學式。

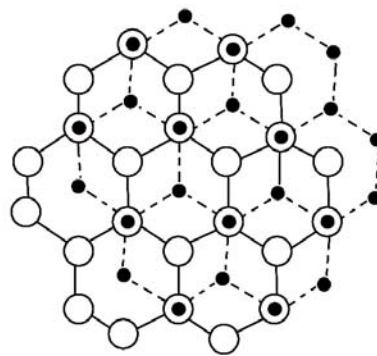
4-3 NCl_3 也可以發生水解，但產物是 NH_3 和 HClO ，請確定水解類型，簡述理由。

4-4 PCl_3 也能水解，產物是 H_3PO_3 ，但 H_3PO_3 是二元酸(bi-acid)而不是三元酸(tri-acid)。確定 H_3PO_3 的結構，並寫出水解機理。

第5題 (9分) 石墨 (graphite) 晶體由如圖(1)所示的C原子平面層堆積形成。有一種常見的石墨以二層重複的堆積方式構成，即若以A、B分別表示沿垂直於平面層方向(C方向)堆積的兩個不同層次，它的堆積方式為ABAB.....。圖(2)為AB兩層的堆積方式，O和●分別表示A層和B層的C原子。



图(1)



图(2)

5-1 在圖(2)中標明兩個晶胞參數a和b。

5-2 畫出石墨晶胞的立體示意圖，寫出晶胞內各碳的原子座標。

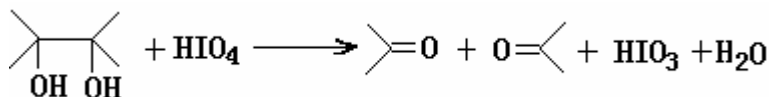
5-3 已知石墨的層間距為 334.8pm，C—C 鍵長為 142pm，計算石墨晶體的密度。

第 6 題 (10 分) 化合物 A (C₅H₁₀O) 不溶于水，它不與 Br₂/CCl₄ 溶液及金屬鈉反應，與稀酸反應生成化合物 B (C₅H₁₂O₂)。B 與高碘酸 (periodic acid) 反應得甲醛 (formaldehyde) 和化合物 C (C₄H₈O)，C 可發生碘仿反應。試推測化合物 A、B、C 的結構式。涉及立體化學，請用 *R*、*S* 符號具體標明。

已知：

碘仿反應：具有 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$ 結構的醛 (aldehydes) 和酮 (ketones) 都能發生碘仿反應。

高碘酸氧化反應：可將鄰二醇的氧化開裂，特點是不再進一步氧化已生成的醛基。



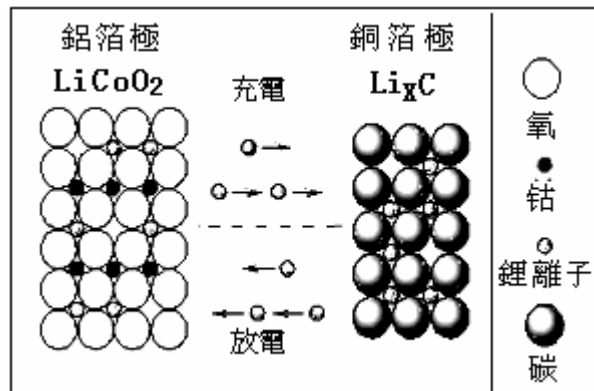
第 7 題 (6 分)

複分解反應是兩種物質交換成分生成兩種新物質的反應。類似的，當一個 H 取代烯烴 (alkenes) (I) 在苯中，用催化劑處理時，生成 (II) 和 (III)：

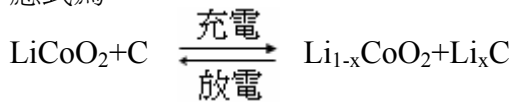
8-2 如果要得到 5% 的 NH₃，總壓需要多少？

8-3 如果將混合物的總壓增加到 50atm，平衡時 NH₃ 的體積百分數為多少？

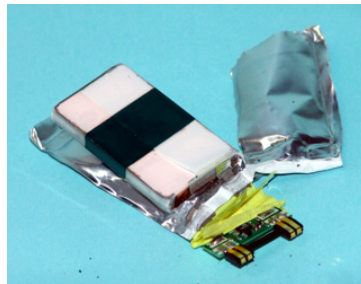
第 9 題 (10 分) 鋰離子 (lithium ions) 電池比傳統的鎘鎳 (Cd-Ni) 電池、氫鎳電池性能更優越 (如右圖)。



該電池充放電的總反應式為：



將鋰離子電池從手機中取出，用剪開密封外皮並剝開。可以看到紅色銅箔為負極集流體，銀白色鋁箔正極集流體。銅極、鋁極與高分子膜交替出現組成了電池：…—銅箔（表面附有黑色物質 Li_xC）—高分子膜—鋁箔（表面附有黑色物質 LiCoO₂）—高分子膜…。



依據上述資訊回答下列問題：

9-1 鋰離子電池放電時：

正極的電極反應式是 _____；

負極的電極反應式是 _____。

9-2 取一支試管，向其中加入兩小片銅箔極，並加入少量蒸餾水。劇烈反應放出大量氣泡。反應的化學方程式

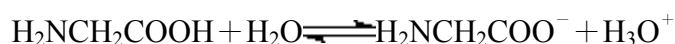
_____。

9-3 取一支試管，向其中加入兩小片鋁箔極，並加入少量蒸餾水。無明顯現象取加入適量稀鹽酸，振盪溶液逐漸變為粉紅色。

反應的化學方程式 _____。

顯現出粉紅色的物質是 _____。

第 10 題 (8 分) 構成蛋白質的甘氨酸 (glycine) 在晶體和水溶液中主要以偶極離子 ($\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$) 的形式存在，它是兩性電解質，有兩個可解離基團，解離方程如下。



在水溶液中，甘氨酸的帶電狀況與溶液的 pH 值有關。當調節溶液的 PH 使甘氨酸所帶正負電荷正好相等時，甘氨酸所帶的淨電荷為零，在電場中不發生移動現象，此時溶液的 pH 即為甘氨酸的等電點 pI。

10-1 已知甘氨酸的熔點是 233°C ，而二苯胺 (phenylenediamine) 的熔點只有 53°C ，為什麼甘氨酸的熔點高？_____

_____。氨基酸在水中的穩定性比在非極性溶劑中的穩定性 _____ (大或小)；其理由為_____。

10-2 甘氨酸在 pH 小於等電點 pI 的溶液中，甘氨酸帶有淨電荷，在電場中將向_____極移動。

10-3 已知甘氨酸的酸式電離常數 $K_a=1.6\times 10^{-10}$ ，碱式電離常數 $K_b=2.5\times 10^{-12}$ ，計算 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的甘氨酸 pI。

已知：對於單氨基單羧基的氨基酸，其等電點是 pK_1 和 pK_2

的算術平均值：
$$pI = \frac{pK_1 + pK_2}{2}$$

第11題（8分） 測定水中苯酚 (phenol) 含量的操作規程如下：向用鹽酸酸化了的含有苯酚雜質的水試樣中加入溴化鉀 (potassium bromide) 和溴酸鉀 (potassium bromate) 的溶液,然後再加入碘化鉀 (potassium iodide) 溶液,析出的碘用硫代硫酸鈉 (sodium thiosulphate) 溶液滴定。

11-1 寫出測定苯酚的過程中是的化學反應式?

11-2 以 V_0 表示密度為 $d(\text{g/mL})$ 的分析試樣的體積(mL), V_t 表示滴定析出的碘所消耗濃度為 $x(\text{mol/L})$ 的硫代硫酸鈉溶液的體積(mL), V_b 表示濃度為 $y(\text{mol/L})$ 的溴酸鉀溶液的體積(mL),試導出計算水中苯酚含量(品質分數)的式子。

11-3 爲了淨化水,常使用氯化法。如果廢水中含有苯酚,則使用此法後會引起怎樣的不良後果?